COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-DIXIÈME

Série C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1970



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1970

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la théorie de l'analyse thermique différentielle.*

Note (*) de M. **Jean-Jacques Kessis**, présentée par M. Georges Champetier.

Un modèle est proposé en vue de l'établissement d'une théorie de l'analyse thermique différentielle. La théorie sans couplage développée d'abord rend compte de l'existence d'une ligne de base et d'une dérive éventuelle; elle fournit la forme explicite du signal différentiel; on retrouve la proportionnalité de l'aire du pic à l'effet thermique. Le cas de l'invariant et l'introduction du couplage seront traités dans de prochaines Notes.

Un certain nombre de théories de l'analyse thermique différentielle ont été développées depuis sa première mise en œuvre expérimentale. Des listes détaillées de références bibliographiques peuvent être trouvées, notamment dans les monographies de Smothers et Chiang (1) et de Wendlandt (2) ainsi que dans la mise au point très complète de Perron et Mathieu (3).

Du point de vue de la méthode d'approche, on peut opposer les théories considérant le transfert de chaleur à un échantillon où les conditions sont supposées arbitrairement uniformes, à celles où il est tenu compte de la propagation de chaleur dans l'échantillon. La première catégorie, à laquelle appartient la tentative qui est développée ici, comprend notamment les travaux de Kerr et Kulp (4) et de Vold (5). La seconde, plus rigoureuse en principe, se heurte en fait à de grandes difficultés de calcul; elle permet néanmoins d'arriver à une certitude lorsque les calculs aboutissent, c'est-à-dire dans les cas simples; le cas du couplage entre cellules ne peut être traité.

Mais de tels résultats semblent ne pas satisfaire les expérimentateurs, dont certains déclarent se désintéresser de toute théorie; en effet, la mesure « absolue » de chaleurs de réaction ou de transition par ces moyens rencontre des difficultés pratiques considérables; les réalisations expérimentales ne permettent pas en général, d'isoler et de mesurer les divers paramètres — chaleurs spécifiques, coefficients de transfert — intervenant dans la théorie; Allison (6), tentant des mesures absolues par la méthode de Vold, trouve des résultats dix fois trop faibles. Il ne semble pas qu'ils faille, dans l'état actuel, demander à l'analyse thermique différentielle d'être une méthode très précise de mesure calorimétrique absolue. Et pourtant, paradoxalement, les chercheurs intéressés à la théorie de l'analyse thermique différentielle ont jusqu'à présent cherché surtout à réaliser des

mesures absolues de chaleurs de transition de corps purs, ou, ce qui revient au même, des dosages de minéraux actifs dans des mélanges inertes. En fait, seules les mesures relatives, après étalonnage, donnent en général satisfaction.

Il existe pourtant une autre catégorie d'utilisateurs de l'analyse thermique différentielle dont les besoins sont différents : ceux qui étudient les équilibres entre phases dans les systèmes à plusieurs constituants. Dans ce genre d'étude il importe en premier lieu de disposer d'un modèle simple afin d'interpréter l'allure des courbes différentielles expérimentales et de situer les divers phénomènes qui s'y manifestent en éliminant les phénomènes apparents; en second lieu de pouvoir procéder à des évaluations calorimétriques relatives en vue de l'établissement des graphiques de Tammann; enfin, il est intéressant de considérer les divers procédés d'évaluation et notamment de tenter de substituer aux mesures d'aires, imprécises et incommodes, d'autres mesures plus aisées.

On a tenté dans ce qui va suivre d'atteindre ces objectifs, en utilisant un modèle (analogue à ceux de Kerr ou Vold), dont la simplicité permet de pousser la résolution jusqu'à l'obtention de solutions explicites. On s'est efforcé de choisir des notations claires et symétriques. La présente Note décrit le modèle choisi dans ses diverses variantes et énonce les premiers résultats qu'il permet d'obtenir.

Considérons un bloc de grande capacité calorifique dont la température T_3 varie suivant une loi connue en fonction du temps. Il contient deux échantillons, de capacités calorifiques C_1 et C_2, dont les températures sont T_1 et T_2. Les écarts de température entre bloc et échantillons étant faibles, on admettra que les échanges sont régis par des coefficients d'échange superficiel K_1 et K_2. Pour se rapprocher des réalisations expérimentales courantes, il sera bon d'envisager le cas où il existe un couplage entre les cellules, représenté par un coefficient d'échange k. Les coefficients C_1, C_2, K_1, K_2, k sont supposés constants. La différence $T_1 - T_2$, qui constitue le signal différentiel, sera notée Δ. L'échantillon 1 peut être le siège d'un phénomène thermique $dq = \varphi(t)dt$, correspondant en général à une chaleur de transition L. On notera T_{10}, T_{20}, T_{30} les températures à l'instant initial et on choisira l'origine des températures de sorte que $T_{30} = 0$.

Ce modèle étant défini les équations d'échange superficiel s'écrivent :

$$C_1 T'_1 = K_1 (T_3 - T_1) + k (T_2 - T_1) + \varphi,$$
$$C_2 T'_2 = K_2 (T_3 - T_2) + k (T_1 - T_2).$$

Introduisons les *constantes de temps* des deux échantillons :

$$\theta_1 = \frac{C_1}{K_1}, \qquad \theta_2 = \frac{C_2}{K_2}$$

et des *coefficients de couplage* :

$$r_1 = \frac{k}{K_1}, \qquad r_2 = \frac{k}{K_2}.$$

Les équations deviennent :

$$(1)\quad \begin{cases} \theta_1 T'_1 + (1 + r_1) T_1 - r_1 T_2 = T_3 + \dfrac{\varphi}{K_1}, \\ \theta_2 T'_2 + (1 + r_2) T_2 - r_2 T_1 = T_3. \end{cases}$$

Nous allons utiliser en premier lieu un modèle plus simple, *sans couplage*. A vitesse de chauffe constante, $T_3 = at$; les équations sont alors :

$$(2)\quad \begin{cases} \theta_1 T'_1 + T_1 = at + \dfrac{\varphi}{K_1}, \\ \theta_2 T'_2 + T_2 = at. \end{cases}$$

En l'absence de phénomène ($\varphi = 0$) l'intégration est immédiate :

$$(3)\quad \begin{cases} T_1 = at - a\theta_1 + (a\theta_1 + T_{10})\, e^{-\frac{t}{\theta_1}}, \\ T_2 = at - a\theta_2 + (a\theta_2 + T_{20})\, e^{-\frac{t}{\theta_2}}. \end{cases}$$

On voit qu'après un régime transitoire représenté par les termes exponentiels, les températures des deux échantillons croissent linéairement. Elles suivent celle du bloc avec des retards $a\theta_1$ et $a\theta_2$. En outre :

$$(4)\quad \Delta = T_1 - T_2 = a(\theta_2 - \theta_1) + (a\theta_1 + T_{10})\, e^{-\frac{t}{\theta_1}} - (a\theta_2 + T_{20})\, e^{-\frac{t}{\theta_2}}.$$

Le signal différentiel présente une « ligne de base » horizontale $\Delta_B = a(\theta_2 - \theta_1)$.

L'importance d'avoir une chauffe parfaitement linéaire apparaît immédiatement dans ce modèle. En effet, si on admet, par exemple, un régime de chauffe du type $T_3 = at + bt^2$, la solution permanente en Δ est une fonction linéaire du temps; la ligne de base n'est pas horizontale : on observe une « dérive ».

Considérons maintenant que l'on se trouve en régime permanent à l'instant zéro, qu'un phénomène thermique se produit et qu'à l'instant F le régime permanent est rétabli. Le système (2) donne alors par soustraction :

$$(5)\quad \theta_1 \Delta' + \Delta - T'_2(\theta_2 - \theta_1) = \frac{\varphi}{K_1}.$$

Introduisons le « signal différentiel réduit » $\Delta_R = \Delta - \Delta_B = \Delta - a(\theta_2 - \theta_1)$:

$$(6)\quad \theta_1 \Delta'_R + \Delta_R + (a - T'_2)(\theta_2 - \theta_1) = \frac{\varphi}{K_1}.$$

Dans l'hypothèse du régime permanent $T'_2 = a$ et :

$$\theta_1 \Delta'_R + \Delta_R = \frac{\varphi}{K_1}.$$

Intégrons de o à F :

$$\theta_1 [\Delta_R]_0^F + \int_0^F \Delta_R \, dt = \frac{1}{K_1} \int_0^F \varphi(t) \, dt.$$

Le premier terme est nul, le second n'est autre que l'aire du pic S. Donc celle-ci est proportionnelle à l'effet thermique :

(7) $$K_1 S = L.$$

L'utilisation de ce modèle sera développée dans de prochaines publications. On y traitera explicitement le cas du phénomène invariant et celui du changement de ligne de base, généralement négligés par les théories existantes, et pourtant particulièrement importants dans la pratique. On montrera qu'il est possible, dans le cas de l'invariant, d'évaluer l'aire du pic en mesurant sa hauteur et une « largeur » convenablement choisie. On considérera ensuite l'effet de l'introduction d'un couplage sur la forme et l'amplitude du signal différentiel; on verra que la règle de l'aire de pic reste valable.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) SMOTHERS et CHIANG, *Differential thermal Analysis*, Chem. Publ. Co., New York, 1958.
(2) WENDLANDT, *Technique of inorg. Chem.*, chap. 6, Interscience, London, 1963.
(3) PERRON et MATHIEU, *Chim. Analyst.*, 46, 1964, p. 293.
(4) KERR et KULP, *Amer. Mineralogist.*, 33, 1948, p. 387.
(5) VOLD, *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 683.
(6) ALLISON, *Clay Min. Bull.*, 2, 1955, p. 242.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
11, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique d'une réaction gaz-solide par thermogravimétrie.* Note (*) de MM. **Robert Schœpp** et **Henri Patin**, présentée par M. Georges Champetier.

Une méthode thermogravimétrique, mettant en œuvre des échantillons solides de faible masse, permet une étude cinétique de réactions gaz-solides, en particulier réduction d'oxydes métalliques. La technique expérimentale est testée sur la réduction de l'oxyde de cuivre II par l'hydrogène. L'énergie d'activation de cette réaction, calculée à partir des résultats expérimentaux, est comprise entre 16,5 et 18,5 kcal.mole^{-1}.

Pour obtenir les métaux pulvérulents très purs, une méthode très courante consiste à réduire l'oxyde par l'hydrogène provenant de la décomposition du gaz naturel; celui-ci contient environ 98 % de méthane ([1]). Cette décomposition a lieu à une vitesse industriellement acceptable au-dessus de 800°C. Si l'on réduit les oxydes métalliques directement par le méthane au-dessus de 800°C, on obtient un mélange de métal, de carbone et éventuellement de carbure ([2]). La réduction directe par le méthane à basse température est possible et peut conduire au métal pur ([3]). La cinétique de cette réaction n'est pas encore connue, et les auteurs qui étudient la réaction globale [([4]), ([5])], ne semblent pas s'être attachés à la cinétique de la réaction chimique. Il n'apparaît pas qu'ils aient cherché à minimiser les réactions parasites liées, soit aux différents déséquilibres dus aux gradients de température, soit aux diverses diffusions ([6]).

Désirant atteindre par thermogravimétrie la cinétique chimique de la réduction d'oxydes métalliques par le méthane, nous avons testé notre méthode expérimentale par une réaction connue : oxyde de cuivre II réduit par l'hydrogène. Les résultats sont analogues à ceux d'autres auteurs ([7]), travaillant avec des méthodes expérimentales différentes. Dans la présente Note nous envisagerons donc le cas de l'oxyde de cuivre II réduit par l'hydrogène, entre 120 et 155°C.

1. Réduction de l'oxyde de cuivre II par l'hydrogène. — *Appareil.* — La thermobalance munie d'un enregistreur a une sensibilité de l'ordre de 0,5 mg.mm^{-1}.

Réactifs. — L'oxyde de cuivre II est préparé par décomposition de carbonate basique de cuivre II, puis calcination pour faire grossir les grains et les rendre moins poreux. La poudre est alors divisée en deux lots : P et P_1. P est utilisé tel quel, alors que des fractions de P_1 sont traitées par l'acide formique à 10 %. En l'absence de formiate (lot P), la réduction par l'hydrogène fait apparaître une perte de masse de 20,1 %, aux rayons X nous n'avons trouvé que du CuO (tenorite). La réduction par l'hydrogène de l'oxyde de cuivre II du lot P ayant présenté, comme prévu, des temps

de latence de 5 à 60 mn, suivant la température, les résultats que nous présentons ici concernent uniquement le lot P_1.

Mode opératoire. — 100 ou 200 mg d'oxyde de cuivre II sont étalés dans la coupelle, le lit de poudre a alors moins de 0,5 mm d'épaisseur, quantité optimale déterminée expérimentalement pour que la diffusion dans le lit pulvérulent n'intervienne pas. Un vide de 10^{-3} mm de mercure est établi puis, après stabilisation à 200°C, on enregistre jusqu'à poids constant, c'est-à-dire jusqu'à totale décomposition du formiate. L'hydrogène est introduit rapidement, la pression est maintenue à 700 mm de mercure avec balayage lent et constant de bas en haut du gaz réducteur.

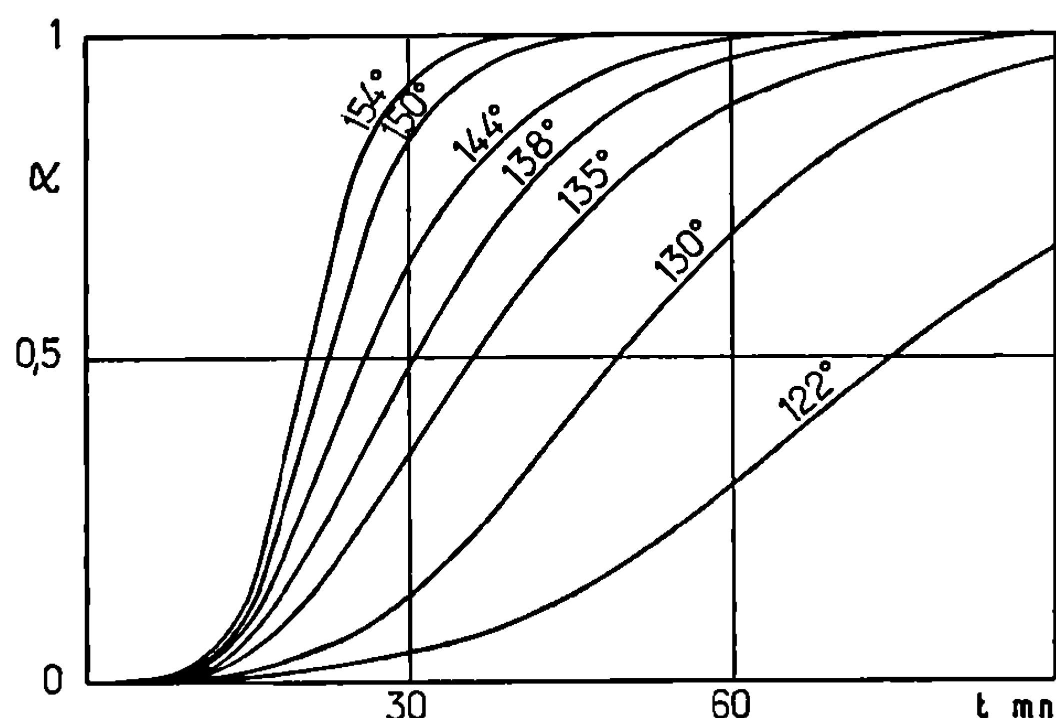


Fig. 1.

Résultats expérimentaux. — *a. Cinétique.* — Les courbes thermogravimétriques enregistrées sont représentées sur la figure 1. En abscisses le temps t exprimé en minutes, en ordonnées α le taux de réduction.

Une étude comparative de ces courbes avec celles données par la publication [7] permet de noter que les constantes de vitesses sont du même ordre pour une même température (donc les oxydes analogues en granulométrie et surface spécifique) alors que les vitesses exprimées en moles.mn^{-1} sont 10 fois plus petites dans notre cas puisque les échantillons sont dix fois plus petits et les temps de réaction analogues.

Si la réaction suit bien un régime chimique, la loi de vitesse devrait être de la forme

$$(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = Kt,$$

en supposant les grains d'oxyde sphériques. Cette loi n'est valable que lorsque les phénomènes de germination et de diffusion ne limitent pas la progression de l'interface réactionnelle. Si on trace les courbes expérimentales de $(1-\alpha)^{1/3}$ en fonction du temps exprimé en minutes, on obtient la figure 2.

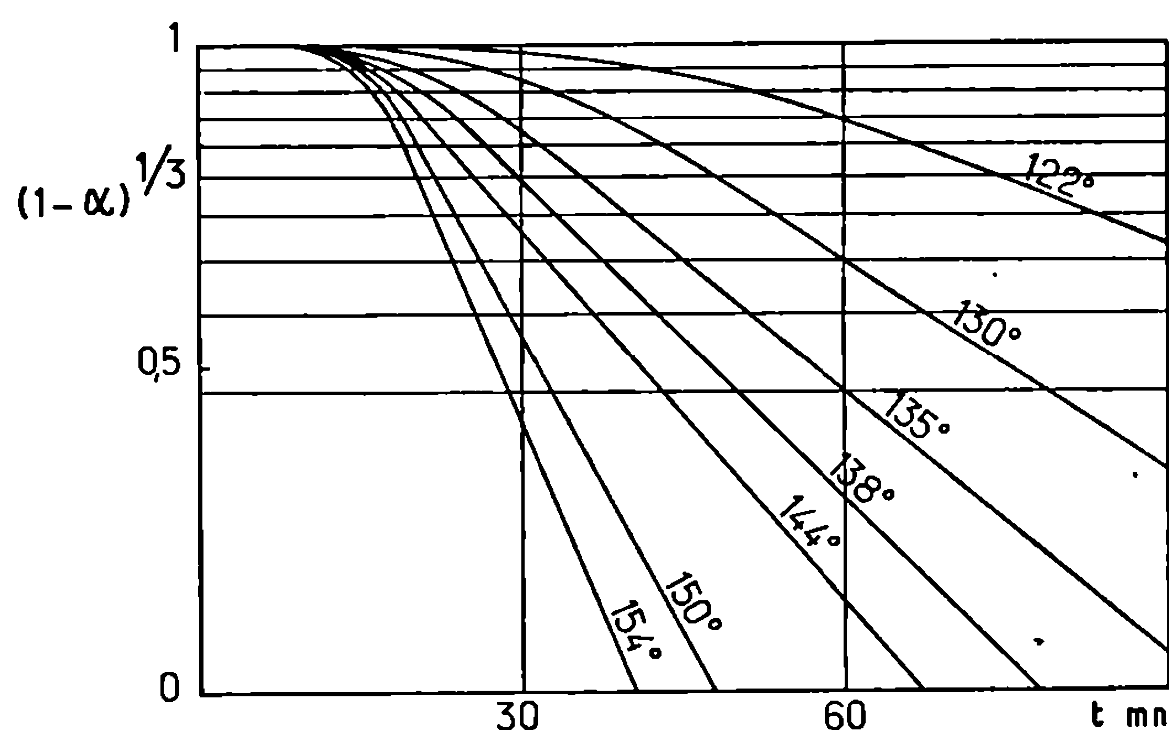


Fig. 2.

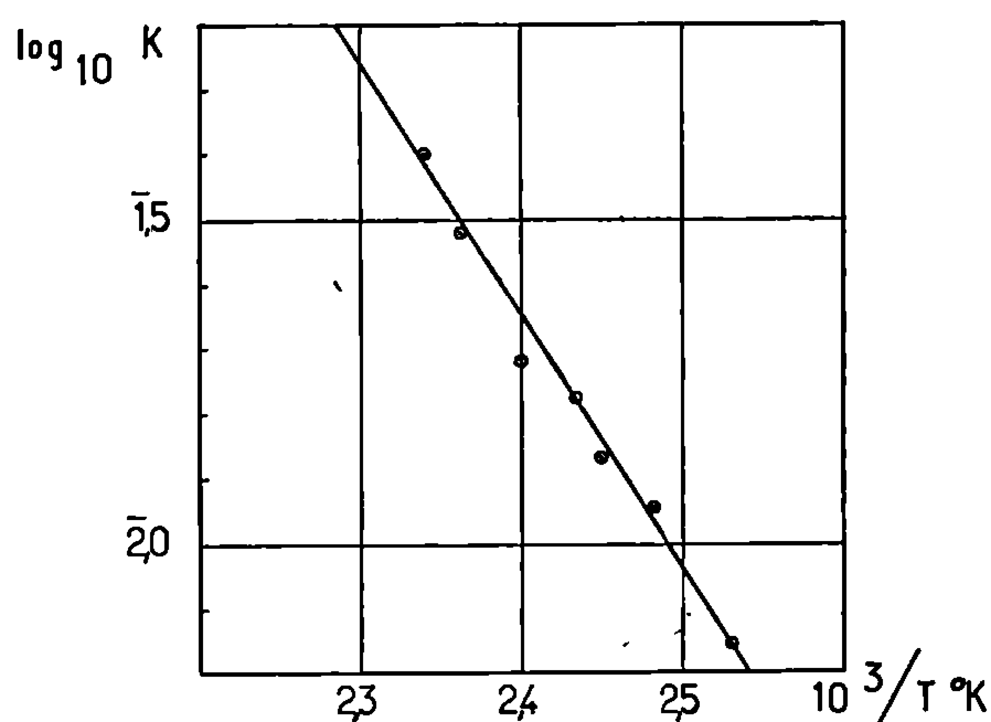


Fig. 3.

On notera qu'à partir de $(1 - \alpha)^{1/3}$ inférieur à 0,888 les graphes sont rectilignes, ce qui tend à prouver que la progression de l'interface réactionnelle n'est pas perturbée par des processus autres que chimiques une fois la germination suffisamment avancée : le grand nombre de germes de cuivre, provenant de la décomposition du formiate, fait que très rapidement l'interface réactionnelle prend la forme d'une sphère concentrique d'un grain d'oxyde, sphère dont le rayon diminue linéairement [8].

b. Calcul de l'énergie d'activation. — Si l'on porte colog K, calculé à partir de la partie rectiligne des graphes de la figure 2, en fonction de l'inverse de la température, on obtient la figure 3.

Notre méthode graphique conduit à une valeur de l'énergie d'activation de la réduction de l'oxyde de cuivre II par l'hydrogène comprise entre 16,5 et 18,5 kcal.mole^{-1}. D'autres auteurs [7] ont donné 17 $\pm$ 1 kcal.mole^{-1}, pour cette réaction, sous réserve qu'elle ne soit pas perturbée par des phénomènes de diffusion et de germination.

Conclusion. — La concordance de nos résultats et de ceux obtenus par d'autres auteurs avec des méthodes différentes, montre que la méthode thermogravimétrique permet une analyse fine de la cinétique de réduction. Les avantages sont :

a. Enregistrement automatique et continu;

b. Possibilité d'opérer à pression constante ou variable;

c. L'utilisation d'échantillons de faible masse et la faible épaisseur du lit fixe permettent de négliger la diffusion entre les grains;

d. Les faibles vitesses de réaction font que la convection et la diffusion gazeuse sont suffisamment rapides pour réaliser l'homogénéité de la phase gazeuse;

e. Les gaz produits peuvent être analysés.

Dans un prochain mémoire nous donnerons les résultats des réductions d'oxydes métalliques par le méthane.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) CANDEA, *Mon. Pétrole Roumain*, 39, 1938, p. 1139-1145.
(2) LAUTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1939, p. 1236 et 7, 1940, p. 961.
(3) LUPU, *Acad. Rep. Populaire Romine Studii Cercetari Met.*, 4, 1959, p. 561-586.
(4) VESELOV et DOROKHOVICH, *Katal., Katal., Nauk., Ukr. S. S. S. R. Respub. Mezhvedhom Sb.*, 3, 1967, p. 205-216.
(5) CHIZIKOV, KUSAIEV et TSVETKOV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 180, n° 6, 1968, p. 1422-1423.
(6) B. DELMON, *Rev. Inst. franç. Pet.*, 20, n° 5, 1965, p. 804-848.
(7) M. T. POUCHOT, W. VERHŒVEN et B. DELMON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 1966, p. 911-917.
(8) W. VERHŒVEN et B. DELMON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1966, p. 3065-3073.

(R. S. : *Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences,*
B. P. n° 812, *Yaoundé, Cameroun;*
H. P. : *U. E. R. de Chimie, Service de Chimie générale*, 512,
Faculté des Sciences, Centre de Saint-Jérôme,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la nature électronique des liaisons dans l'hexaméthylphosphotriamide et dans la tris-diméthylamino-phosphine.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Fayet**, présentée par M. Henri Normant.

Une étude par dipolmétrie et infrarouge de l'hexaméthylphosphotriamide et de la tris-(diméthylamino)-phosphine permet d'évaluer à 2 D la polarité de la liaison PO et met en évidence une importante délocalisation des doublets libres des atomes d'azote du HMPT.

Les solvants aprotiques polaires ont permis une orientation nouvelle pour les synthèses organiques. Parmi ces solvants l'hexaméthylphosphotriamide occupe une place de choix [1]; aussi il a paru intéressant d'essayer d'aborder l'étude de sa structure, et en particulier la nature des différentes liaisons, par dipolmétrie.

Dans plusieurs mémoires antérieurs [[2] à [5]] nous avons étudié la nature électronique réelle de la liaison (P.O) d'un édifice du type OP(XYZ) (X, Y, Z = R, SR, Cl, OR) et nous avons conclu que la liaison (P.O) est du type donneur-accepteur : à une première liaison de coordination $\sigma(P \rightarrow O)$ vient se superposer progressivement deux liaisons de rétrocoordination $\pi\left(P \rightleftarrows O\right)$ lorsque l'électronégativité des groupes X, Y, Z augmente. On voit donc apparaître une multiplicité variable de la liaison (P.O) par recouvrement simultané des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ doublement occupées de l'oxygène avec celles $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ disponibles de l'atome de phosphore.

TABLEAU I.

Composé.	ν (P.O) (cm⁻¹).	$P_{\pi+\pi'}$.	μ (P.O) (Debyes).
OPR_3	1170–1176	0	4,3
$OP(SR)_3$	1180–1200	0,1	2,4
$OP(OR)R_2$	1200–1230	0,360	1,6
$OP(OR)_2R$	1225–1235	0,720	»
$OPBr_3$	1260–1266	0,961	»
$OP(OR)_3$	1260–1280	1,079	0,2
$OP(OR)_2Cl$	1280–1290	1,115	»
$OP(OR)Cl_2$	1280–1285	1,151	»
$OPCl_3$	1290–1295	1,188	0,1
OPF_3	1395–1404	1,983	»

Nous avons trouvé une évolution monotone entre le moment dipolaire et l'indice de multiplicité de la liaison phosphore oxygène (P.O). Il est également remarquable de noter qu'il existe aussi une évolution monotone entre les fréquences infrarouges ν(P.O) et l'indice de multiplicité $P_{\pi+\pi'}$ de la liaison [[4], [6]] (*voir* tableau I). On peut alors obtenir une courbe I

représentant les variations de $\mu(P.O)$ en fonction de $\nu(P.O)$. A partir de la fréquence $\nu(P.O)$ de l'hexaméthylphosphotriamide, 1209 cm^{-1}, il semble possible de déduire l'indice de multiplicité (0,50) et le moment dipolaire (2D) de la liaison (P.O).

Nous avons mesuré le moment dipolaire de l'hexaméthylphosphotriamide et celui de la tris-(diméthylamino)-phosphine, à la fois dans le dioxanne et dans le benzène.

Nous avons redistillé ces produits immédiatement avant les mesures et vérifié qu'ils étaient chromatographiquement purs (colonne « Réoplex » 400, à 206°).

Pour le calcul des moments, nous avons employé la méthode de Debye avec l'extrapolation mathématique d'Halverstadt et Kumler [7]. Les résultats expérimentaux figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

Solvant benzène 25°C.

Hexaméthylphosphotriamide.	Tris-(diméthylamino)-phosphine.
$\alpha = 11,1$, $\beta = -0,16$	$\alpha = 1,33$, $\beta = -0,03$
$P_{2\infty} = 426,86$, $R_{MD} = 47,65$	$P_{2\infty} = 95,05$, $R_{MD} = 45,60$
$\mu = 4,30$ D	$\mu = 1,56$ D

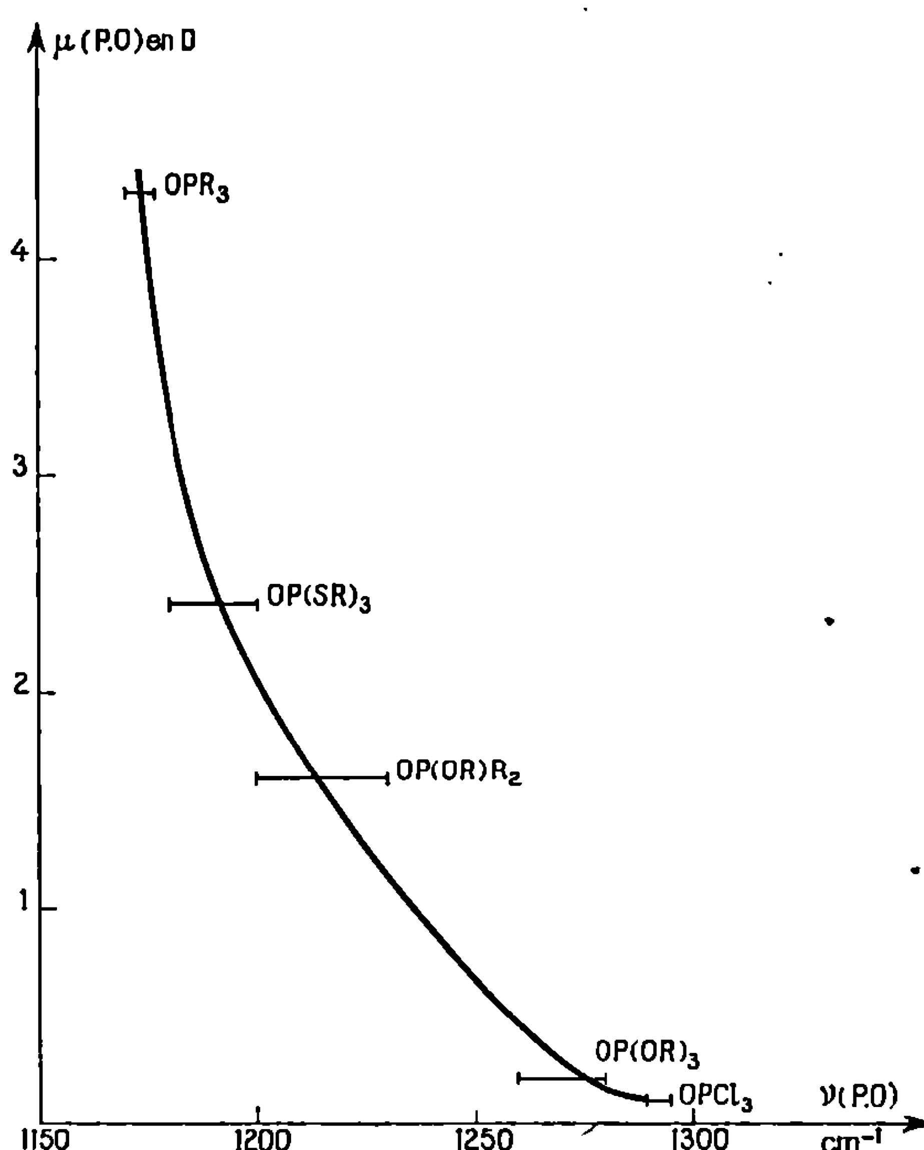
Solvant dioxanne 25°C.

Hexaméthylphosphotriamide.	Tris-(diméthylamino)-phosphine.
$\alpha = 12,8$, $\beta = -0,08$	$\alpha = 1,69$, $\beta = 0,13$
$P_{2\infty} = 424,29$, $R_{MD} = 47,65$	$P_{2\infty} = 97,16$, $R_{MD} = 45,60$
$\mu = 4,29$ D	$\mu = 1,59$ D

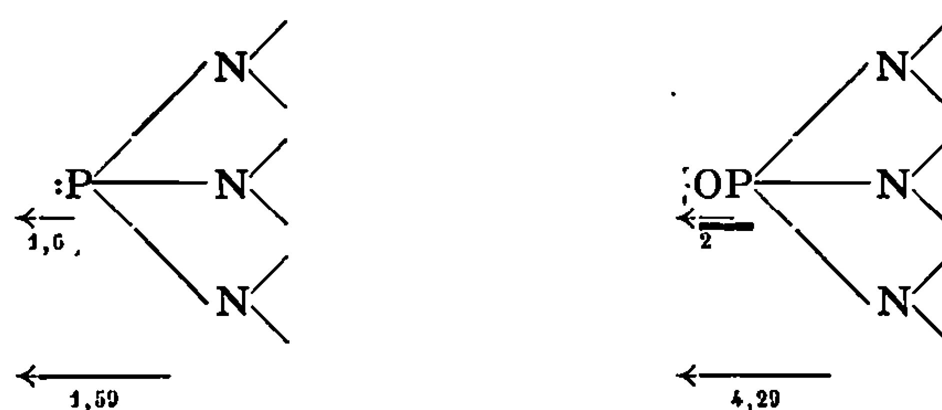
On note un très bon accord avec la valeur (4,31 D) de Schafer et Curran [8] pour le HMPT dans le benzène. Les valeurs obtenues varient peu lorsqu'on passe du dioxanne au benzène. Nos déterminations antérieures concernant la polarité de la liaison P.O [[2], [3], [5]] ayant été effectuées dans le dioxanne, nous ne retiendrons que les valeurs obtenues dans ce solvant.

Dans une publication précédente [5] nous avons proposé une valeur de 1,6 D pour le moment de paire libre du phosphore.

Si on considère la molécule de tris-(diméthylamino)-phosphine, on décompose le moment moléculaire en deux moments partiels, l'un étant celui du doublet libre du phosphore et l'autre celui du groupe $P[N(CH_3)_2]_3$. Suivant le sens du moment moléculaire on obtient pour le moment de ce



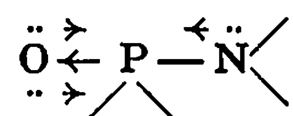
groupe 3,19 ou 0,01 D, ce moment étant dirigé du phosphore vers les atomes d'azote et situé sur l'axe de la molécule.



Comme l'électronégativité de l'azote est 3,0 et celle du phosphore 2,1, on s'attend bien à un moment de liaison orienté $\overset{+}{P} \rightarrow \overset{-}{N}$. Cependant, même en tenant compte du moment de paire libre de l'azote, la valeur 3,19 est vraisemblablement trop élevée d'autant que la somme des moments $\overset{-}{N} \overset{\leftarrow}{-} \overset{+}{C}H_3$ s'oppose au moment de $\overset{+}{P} \overset{\rightarrow}{-} \overset{-}{N}$. Seule la deuxième valeur, quasi nulle, peut être retenue.

Considérons maintenant la molécule d'hexaméthylphosphotriamide. De la mesure de fréquence de la bande P.O dans l'infrarouge nous avons déduit une évaluation du moment partiel de cette liaison, $\mu(P.O) = 2 D$. A partir du moment moléculaire de l'hexaméthylphosphotriamide, nous pouvons déduire le nouveau moment du groupe $P[N(CH_3)_2]_3$; la seule valeur possible est 2,29 D, orienté de l'azote vers le phosphore. A la suite de la formation de la liaison donneur-accepteur $P \rightarrow O$, le phosphore acquiert

une forte charge positive partielle qui entraîne un déplacement des électrons des paires libres de l'oxygène vers le phosphore (rétrocoordination)



Mais, ici, il faut admettre que le doublet de l'azote, facilement délocalisable, est également sollicité par le phosphore. Le déplacement de cette paire libre fait apparaître sur l'atome d'azote une charge partielle positive expliquant que le moment du groupe $P[N(CH_3)_2]_3$ passe de zéro à 2,3 D.

La résonance importante qui doit résulter de cette délocalisation confirme l'hypothèse de Schafer et Curran (7), qui ont proposé pour le HMPT une notable contribution des formes limites du type $\bar{O} - P = \overset{+}{N}<$.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.

(2) P. Mauret, J. P. Fayet et M. C. Labarre, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 65.

(3) P. Mauret, J. P. Fayet, D. Voigt, M. C. Labarre et J. F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 549.

(4) J. P. Fayet, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 25 janvier 1968.

(5) P. Mauret et J. P. Fayet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2363.

(6) E. L. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 161.

(7) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.

(8) M. Schafer et C. Curran, *J. Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 623.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie systématique,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Évolution de la vitesse de formation du nickel tétracarbonyle.* Note (*) de MM. **Hervé Trivin** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

La vitesse de formation de $Ni(CO)_4$ par réaction de CO avec des poudres de nickel réduit par l'hydrogène a été suivie par analyse spectrophotométrique continue des gaz de réaction; cette vitesse passe par un maximum aigu puis décroît exponentiellement en fonction du temps. Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer ce résultat.

Bien que la synthèse directe du nickel tétracarbonyle soit utilisée depuis 1890 [procédé Mond ([1])], les seules données cinétiques concernant cette réaction furent pendant longtemps celles de Mittasch ([2]) publiées en 1902. Depuis quelques années, un intérêt nouveau [([3]), ([4]), ([5])] s'est manifesté pour cette réaction gaz-métal d'un type particulier. La présente

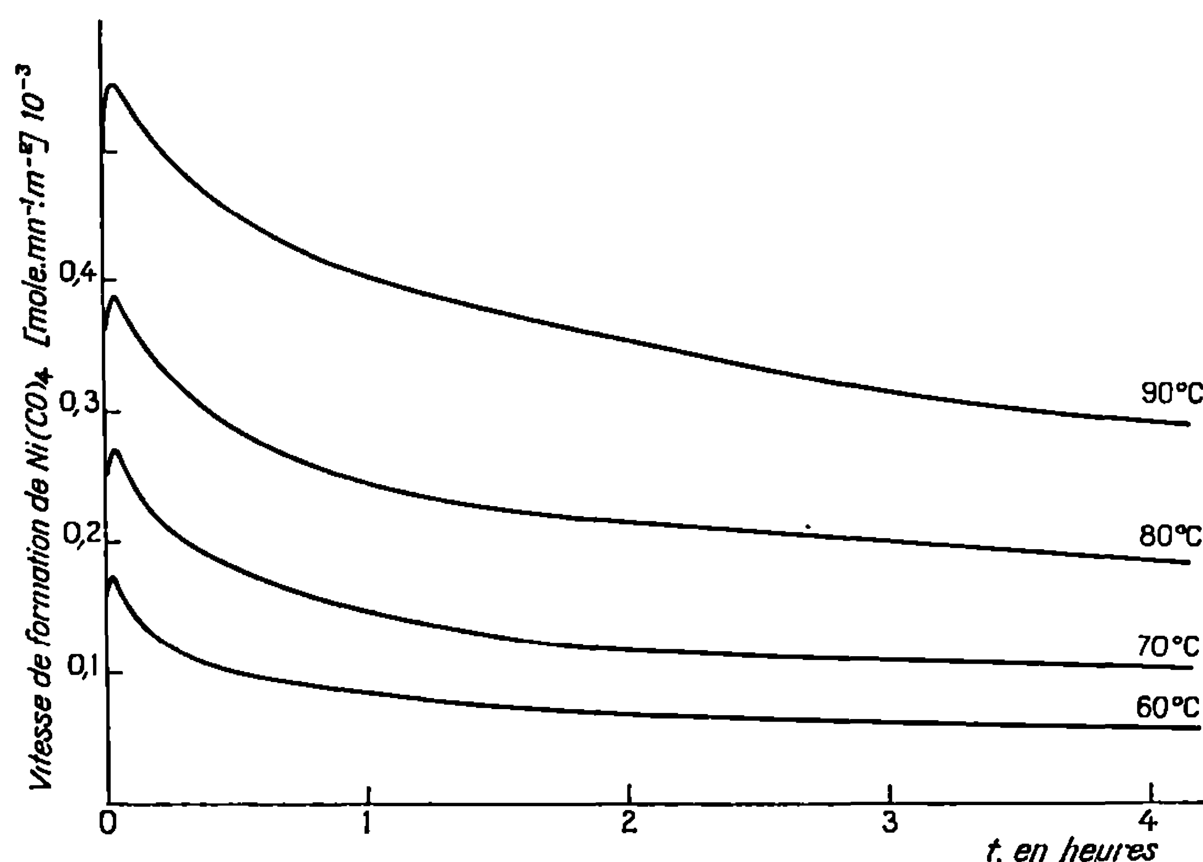


Fig. 1. — Évolution de la vitesse de formation de $Ni(CO)_4$ au cours de réactions effectuées à températures comprises entre 60 et 90°C.

Note relate nos observations sur l'évolution de la vitesse de formation de $Ni(CO)_4$ par réaction de CO avec diverses poudres de nickel dans des conditions définies de température et de pression.

Au cours de cette étude, la synthèse du nickel tétracarbonyle est effectuée dans un réacteur contenant un lit fixe et mince d'une poudre de nickel traversée par un courant de CO très pur sous pression atmosphérique. Grâce à l'analyse spectrophotométrique dans l'ultraviolet (domaine de longueur d'onde compris entre 195 et 370 mμ) des gaz issus du réacteur, la vitesse instantanée de formation de $Ni(CO)_4$ est connue avec précision et, son évolution en fonction du temps ainsi que ses variations avec les divers paramètres de la réaction peuvent être enregistrées automatiquement.

Avant toute réaction avec CO, les poudres de nickel sont réduites par l'hydrogène pur. La formation de $Ni(CO)_4$ est décelable dès l'introduction de CO dans le réacteur et la vitesse devient maximale après une minute de réaction (*fig.* 1); ce délai peut être dû à l'inertie du dispositif de mesure mais aussi, pour une part, à une activation de la surface probablement en rapport avec la présence d'hydrogène chimisorbé lors de la réduction. Ensuite, la vitesse V décroît jusqu'à une valeur stationnaire V_{st} selon une loi exponentielle de la forme $V - V_{st} = a \exp(-bt)$ (a et b étant des constantes). La chute de réactivité des poudres de nickel ainsi mise en

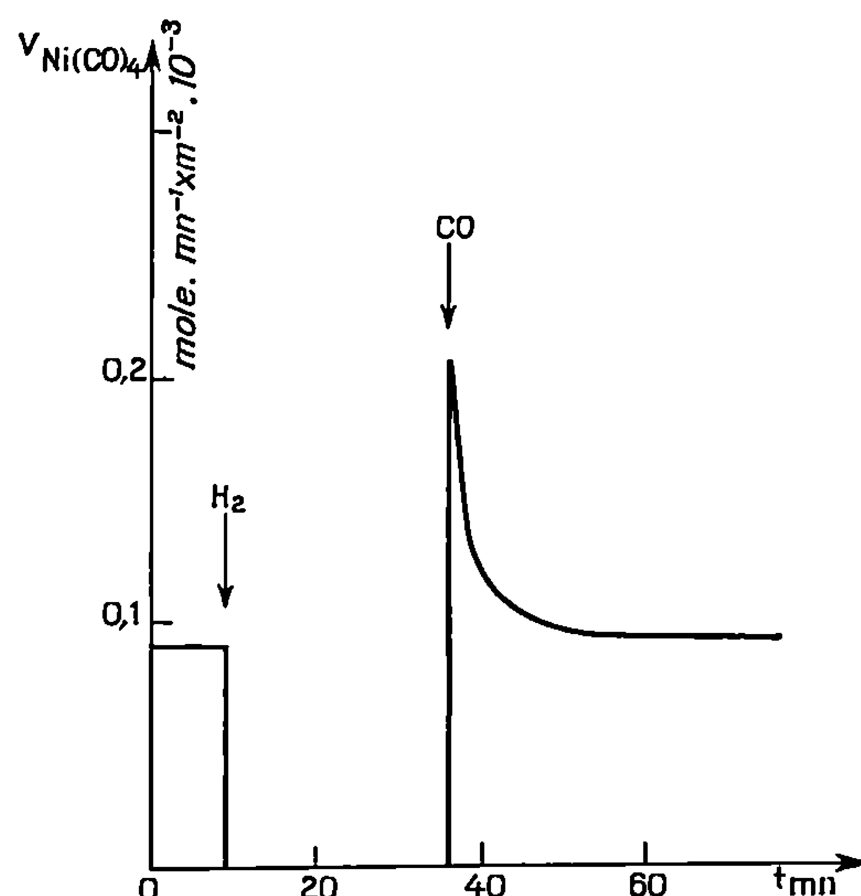


Fig. 2. — Influence du traitement de l'échantillon par l'hydrogène pur au cours d'une réaction à 70°C.

évidence ne correspond pas à la diminution de l'aire B. E. T. des échantillons car nous avons constaté que celle-ci varie au plus de 10 % après plusieurs heures de réaction. En outre, si l'on interrompt quelques minutes le cours de la réaction en remplaçant le courant de CO par de l'hydrogène pur, la vitesse de formation de $Ni(CO)_4$ observée après le rétablissement du courant de CO est très supérieure à ce qu'elle était auparavant (*fig.* 2); par contre, si la même expérience est réalisée avec de l'argon pur, la vitesse de réaction reprend immédiatement sa valeur antérieure. La décroissance de la vitesse résulte donc d'une modification de l'état superficiel du nickel au cours de la réaction que ce soit à cause de l'appauvrissement de la surface en sites très réactifs présents après la réduction par l'hydrogène ou de l'élimination progressive d'atomes chimisorbés (hydrogène par exemple) dont la présence favorise la réaction ou encore d'un empoisonnement chimique de la surface par le produit d'une réaction secondaire. L'état actuel de nos travaux ne nous permet pas de choisir entre ces trois hypothèses; l'identification de tous les constituants gazeux de la réaction, même à l'état de traces, semble nécessaire pour y parvenir.

L'allure caractéristique des courbes de vitesse de formation de $Ni(CO)_4$ en fonction du temps décrite précédemment a pu être observée quelles que soient les conditions de température de réaction (entre 40 et 160°C) et de pression partielle de CO (de 0,1 à 1 bar) et quelle que soit l'origine des poudres de nickel qui sont issues de la réduction par l'hydrogène d'un oxyde de nickel commercial ou d'une poudre de nickel « Mond » ex-carbonyle partiellement oxydée. Dans le premier cas, la vitesse de réaction par unité de surface B. E. T. est généralement supérieure, mais elle présente un caractère d'irréproductibilité tel que même si les conditions de réduction et réaction sont maintenues strictement identiques, les vitesses de formation $Ni(CO)_4$ diffèrent couramment dans un rapport de 1 à 5. Par contre, les vitesses observées dans le cas des poudres de nickel ex-carbonyle sont reproductibles à 5 % près. Ce phénomène pourrait être dû, d'après W. M. Goldberger [3] à la non-uniformité des surfaces de nickel préparées par réduction par l'hydrogène de composés du nickel. Une cause supplémentaire d'irréproductibilité peut être la présence à l'état de traces de substances telles que O_2, H_2O ou H_2S dont nous avons observé expérimentalement l'influence considérable sur la vitesse de la réaction.

En conclusion, la cinétique de la réaction $Ni + CO \rightarrow Ni(CO)_4$ se révèle très complexe; l'étude systématique de l'influence de la température et de la pression partielle de CO ainsi que des traces de substances étrangères est poursuivie en vue de proposer un mécanisme réactionnel, ce qui présente un intérêt théorique et pratique.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) L. MOND, C. LANGER et F. QUINKE, *J. Chem. Soc.*, 57, 1890, p. 749.

(2) A. MITTASCH, *Z. Phys. Chem.*, 40, 1902, p. 1-84.

(3) W. M. GOLDBERGER, *The kinetics of nickel carbonyl formation* (*Thèse*, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1961).

(4) G. LOSSMANN, *Zur Kinetic der Reaktion* $Ni + 4\,CO = Ni(CO)_4$ (*Thèse*, Berlin, 1965).

(5) A. YA. KIPNIS, V. L. KREMNEV et N. F. MIKHAILOVA, *Tr. Proekt. Navch.-Issled. Inst. « Gipronickel » (Gos. Proekt. Navch.-Issled Inst. Nikelovo-Kobal'tovoi Dlouyanndi Prom.)*, n° 30, 1966, p. 50-56; *Chem. Abstr.*, 68, 1968, 72742*v*.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
L. E. R. C. E. M.,
associé au C. N. R. S.,
39-41, *boulevard Gambetta,*
38-*Grenoble, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le mécanisme de la dissolution anodique du béryllium avec formation d'ions monovalents à l'interface métal-solution.* Note (*) de M. **Michel Garreau**, présentée par M. René Lucas.

On relève les variations de la valence initiale de dissolution en fonction de la tension anodique et de la teneur en eau de l'électrolyte. L'allure des courbes obtenues est interprétée comme la conséquence d'un défaut de solvatation conduisant à une inversion locale des stabilités thermodynamiques relatives des ions Be^{+} et Be^{++}.

L'étude du mécanisme de la mise en solution des métaux par voie électrolytique et du transfert de charges qu'il implique à l'interface métal-solution, peut être abordée en cherchant à élucider l'origine des écarts qui apparaissent, au cours de certaines dissolutions anodiques, entre la perte de masse prévue par la loi de Faraday p_{th} et la diminution de poids effectivement mesurée à l'anode p_{exp}.

Ces écarts aux lois quantitatives de l'électrolyse ont fait l'objet d'interprétations diverses [(1), (2)]. Parmi les explications proposées, plusieurs postulent la formation d'ions transitoires monovalents inhabituels (Mg^{+}, Zn^{+}, Al^{+}, etc.) au cours de l'étape initiale de la dissolution [(2), (3), (4)]. Certains chercheurs estiment par contre qu'il est inutile d'invoquer l'intervention d'ions dont l'existence n'a jamais pu être formellement établie, pour rendre compte de l'excès de perte de poids observé à l'anode; celui-ci serait uniquement dû à l'intervention, à côté de la dissolution anodique, d'une mise en solution non électrochimique du métal (sans consommation de courant), soit par attaque chimique directe du métal par l'électrolyte [« effet différence négatif » (1)], soit par une désintégration mécanique désordonnée de l'électrode [« effet Chunk » (1)].

L'étude de la dissolution anodique de l'aluminium dans une solution de perchlorate de lithium dans l'éthanol nous a permis récemment d'apporter quelques arguments en faveur d'une intervention des ions Al^{+} dans l'anomalie de dissolution de ce métal [(3), (4)].

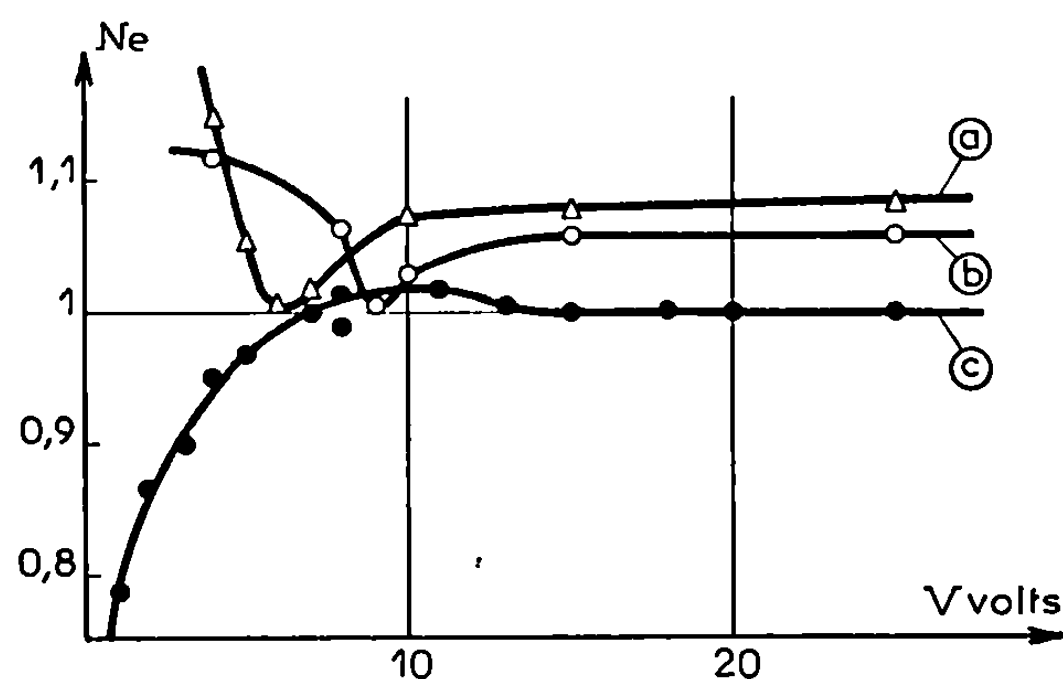
Dans cette Note nous montrerons que l'extension de cette étude au béryllium conduit à des résultats qui, tout en confirmant une intervention certaine des ions monovalents dans le mécanisme de dissolution, permettent de montrer que les deux interprétations précédentes de l'anomalie de dissolution ne sont pas en fait inconciliables, mais concernent des domaines expérimentaux en général différents.

Pour caractériser quantitativement l'anomalie de dissolution, il est commode d'utiliser la notion de valence initiale de dissolution définie comme le nombre moyen d'électrons N_e échangés avec le circuit extérieur, par atome de métal dissous à l'anode ($N_e = N \times p_{th}/p_{exp}$; N : valence de l'ion stable au sein de la solution).

Nous avons étudié les variations de N_e en fonction de la tension V appliquée entre l'anode de béryllium ($s \simeq 1$ cm²) et une contre-électrode de platine ($s \simeq 30$ cm²).

L'électrolyte utilisé est un mélange ternaire d'éthanol, d'eau et de perchlorate de lithium. Pour réduire la teneur en eau résiduelle des solutions préparées à partir des produits usuels, nous avons fait appel aux propriétés de fixation sélective des tamis moléculaires ([4]); nous avons pu ainsi obtenir des solutions titrant moins de 0,1 g d'eau par litre.

Les courbes (*a*) et (*b*) de la figure correspondent à des dissolutions effectuées avec une solution contenant 25 g d'eau et 50 g de perchlorate de lithium par litre, maintenue respectivement à 25 et 50°C. Ces deux courbes



présentent un minimum pour la valeur critique $N_e = 1$, dans un domaine de tension très étroit ($\Delta V < 0,5$ V). L'élévation de la température [(*a*) → (*b*)] conduit à une diminution de N_e aux tensions élevées, mais on n'observe aucun abaissement du minimum, ce qui confirme le caractère limite de la valeur $N_e = 1$ imposée par tout mécanisme de dissolution au cours duquel n'intervient aucune attaque directe du métal sans échange d'électrons avec le circuit extérieur.

La courbe (*c*) a été relevée dans les conditions les plus favorables à l'obtention de faibles valeurs de la valence de dissolution : température élevée ($t = 60$°C) et teneur en eau inférieure à 0,1 g/l. On y observe tout d'abord un élargissement notable de la zone de tension où $N_e = 1$ ($\Delta V > 10$ V). La remontée de N_e du côté des faibles tensions est par contre à peine perceptible ($N_{e\max} = 1,02 \pm 0,01$ pour $V = 11$ V). Au-dessous de 10 V la surface commence à se corroder et à se recouvrir d'un dépôt grisâtre pulvérulent, en même temps qu'apparaît un dégagement gazeux et que N_e atteint des valeurs inférieures à l'unité ($N_e \simeq 0,5$ pour $V = 0,25$ V).

L'allure et l'évolution des courbes $N_e = f(V)$ que nous venons de décrire pour la dissolution du béryllium s'interprètent parfaitement dans le cadre du mécanisme que nous avons proposé pour la dissolution de l'alumi-

nium [(2), (3), (4)]. Nous avions alors montré que la formation d'ions monovalents transitoires au cours de l'étape initiale de la dissolution ne pouvait conduire à une anomalie de valence que lorsqu'une pénurie de molécules solvatantes pouvait se développer au voisinage de l'anode sous l'action conjuguée de l'adsorption spécifique des ions ClO_4^- et d'un champ électrique suffisamment important. La pénurie de solvant conduisait à une inversion locale de stabilité relative des ions Al^+ et Al^{+++}.

La même inversion de stabilité peut se produire avec le béryllium comme on peut le voir sur le tableau ci-dessous où, comme pour l'aluminium, nous avons calculé les enthalpies libres de formation (ΔG^0) des ions Be^+ et Be^{++} à partir du métal, successivement en présence puis en absence de solvatation.

	S.	I.	H.	$n\varphi$.	ΔG^0 (eV).
Be^+, $n\,H_2O$	2,80	9,32	— 6,07	—4,41	1,64
Be^{++}, $n'\,H_2O$	2,80	26,91	—24,23	—8,82	— 3,34
Be^+	2,80	9,32	0	—4,41	7,71
Be^{++}	2,80	26,91	0	—8,82	20,89

S, I, H : énergies de sublimation, d'ionisation et d'hydratation exprimées en électrons-volts; φ : travail de retour d'un électron dans le métal; $\Delta G^0 = S + I + H + n\varphi$.

Dans le cas de l'aluminium, l'élimination de l'eau résiduelle de l'électrolyte n'a pas suffi à créer des conditions expérimentales suffisamment favorables à l'inversion des stabilités thermodynamiques pour que la totalité des ions monovalents formés au cours de l'étape initiale de la dissolution soit oxydée chimiquement dans un large domaine de tension; la valeur $N_e = 1$ n'est qu'effleurée par des minimums relativement aigus semblables à ceux des courbes (*a*) et (*b*).

Avec le béryllium, la persistance de la valeur $N_e = 1$, sur un domaine de tension s'étendant sur plus de 10 V, constitue par contre l'argument décisif en faveur du mécanisme de dissolution proposé, que nous cherchions depuis longtemps à obtenir.

En ce qui concerne l'accroissement de N_e du côté des faibles tensions (courbes *a*, *b*, *c*), celui-ci est lié à une réduction de la cohésion de la couche pauvre en solvant lorsque la tension diminue (4).

Par contre, l'intervention des ions Be^+ dans le mécanisme de la dissolution ne peut rendre compte à elle seule des valeurs de N_e inférieures à 1. L'aspect des surfaces ayant subi la dissolution conduisant à ces valeurs plaide indiscutablement en faveur d'une attaque directe du métal par l'électrolyte [« effet différence » et « effet Chunk » (1)]. Il est donc très vraisemblable que ce sont ces effets parasites qui masquent la remontée de la courbe (*c*) du côté des faibles tensions et conduisent, avec éventuellement l'intervention de réactions cathodiques aux très faibles tensions, aux valeurs de N_e inférieures à 1.

En utilisant des solutions pratiquement anhydres de perchlorate de lithium dans l'éthanol, nous avons mis en évidence l'existence de trois domaines dans l'évolution de la valence initiale de dissolution avec la tension anodique. Lorsque la tension décroît, on passe successivement d'un processus de dissolution unique (oxydation purement chimique des ions Be^+) à un processus mixte (compétition entre les oxydations chimiques et électrochimiques de Be^+), puis à l'intervention d'une mise en solution non électrolytique du métal conduisant à des valences apparentes de dissolution inférieures à l'unité.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) M. E. Straumanis et coll., *J. Électrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 1087; 110, 1963, p. 357; *Corrosion*, 23, 1967, p. 15.

(2) I. Epelboin et M. Froment, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1301.

(3) M. Garreau et I. Epelboin, *J. Chim. Phys.*, 11-12, 1966, p. 1515.

(4) M. Garreau, *Thèse*, Paris, 1968, n° C. N. R. S., A. O. 2737.

*(Physique des Liquides et Électrochimie,
Groupe de Recherches du C. N. R. S. associé
à la Faculté des Sciences,
9, quai Saint-Bernard,*
Tour 22, 75-*Paris*, 5e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse de la structure de rotation de plusieurs bandes d'un système* B—X *de la molécule* NSe. *Identification de l'émetteur et étude de l'effet isotopique.* Note (*) de MM. **Bernard Pascat, Dominique Daumont, Alain Jenouvrier** et **Henri Guenebaut**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la structure rotationnelle de trois bandes du seul « sous-système » mis en évidence d'une transition B—X conduit aux valeurs des constantes rotationnelles et permet de discuter le type de la transition. La nature de l'émetteur est prouvée et l'étude des déplacements isotopiques réalisée.

Les enregistrements spectroscopiques, effectués dans des conditions expérimentales déjà précisées [1], nous ont permis d'effectuer l'analyse rotationnelle de trois bandes [2] d'un « sous-système » d'une transition B—X.

Observations spectroscopiques. — La structure fine des bandes apparaît moins complexe que celle du système A—X [1], car apparemment, nous n'observons qu'une ou deux séries de raies intenses ($N^{80}Se$), et d'autres raies plus faibles dues aux autres isotopes (*voir* fin de la Note).

Pour $N^{80}Se$, quel que soit le nombre de séries intenses observées, ces raies se classent parfaitement en une seule branche R et une seul branche P. Les combinaisons de différences ont été utilisées pour déterminer les constantes de rotation et vérifier l'exactitude de notre analyse.

Le tableau I donne la classification rotationnelle d'une des bandes étudiées (bande o-3 de $N^{80}Se$ et $N^{78}Se$). Le tableau II regroupe les résultats obtenus.

Tableau I [3].

Bande 0-3 du « Sous-système » $B(^2\Pi_{3/2}) — X(^2\Pi_{3/2})$.

	$N^{80}Se$		$N^{78}Se$	
J—1/2.	R_{22}.	P_{22}.	R_{22}.	P_{22}.
3.......	20 969,85	20 963,90	–	–
4.......	970,40	962,30	–	–
5.......	970,55 (*)	960,55	–	–
6.......	970,30	958,50	–	–
7.......	969,80	956,35	–	–
8.......	969,10	954,10	–	–
9.......	968,25	951,60	–	–
10.......	967,25	948,95	–	20 943,05
11.......	966,05	946,05	20 960,55	940,40
12.......	964,75	943,10	959,40	937,45
13.......	963,15	939,85	957,60	934,40
14.......	961,45	936,45	956,00	930,85
15.......	959,55	932,85	954,05	926,80
16.......	957,60	929,20	951,90	923,35
17.......	955,30	925,30	949,85	919,60
18.......	952,90	921,25	947,45	915,55
19.......	950,30	916,95	944,60	911,35

Bande 0-3 du « Sous-système » $B(^2\Pi_{3/2}) - X(^2\Pi_{1/2})$.

J—1/2.	$N^{80}Se$. R_{22}.	$N^{80}Se$. P_{22}.	$N^{78}Se$. R_{22}.	$N^{78}Se$. P_{22}.
20.......	20 947,55	20 912,60	20 941,80	20 906,90
21.......	944,65	907,95	939,00	902,30
22.......	941,55	903,15	936,15	897,50
23.......	938,20	898,25	932,85	892,50
24.......	934,70	893,10	929,15	887,55
25.......	931,10	887,80	925,30	882,25
26.......	927,25	882,30	921,45	876,60
27.......	923,35	876,60	917,70	870,80
28.......	919,15	870,85	913,45	864,90
29.......	914,80	864,90	909,10	858,80
30.......	910,30	858,80	904,60	852,85
31.......	905,55	852,40	899,90	846,50
32.......	900,70	845,85	894,95	840,00
33.......	895,65	839,15	890,05	833,30
34.......	890,40	832,30	884,65	826,35
35.......	884,95	825,25	879,30	819,25
36.......	879,35	818,00	873,65	812,00
37.......	873,65	810,60	867,80	804,60
38.......	867,80	803,00	861,70	797,00
39.......	861,70	795,25	855,75	789,20
40.......	855,45	787,35	849,55	781,25
41.......	848,95	779,20	843,05	773,00
42.......	842,35	770,95	836,30	764,80
43.......	835,40	762,60	829,50	756,30
44.......	828,40	753,90	822,45	747,65
45.......	821,25	745,10	815,35	738,85
46.......	813,90	736,05	807,90	729,90
47.......	806,45	726,95	800,30	720,65
48.......	798,80	717,60	792,70	711,25
49.......	790,75	708,10	784,80	701,75
50.......	782,85	698,45	776,75	691,95
51.......	774,60	688,65	768,50	682,10
52.......	766,25	678,60	759,95	672,05
53.......	757,65	668,35	751,20	661,80
54.......	748,80	658,00	742,30	651,50
55.......	739,85	647,45	733,10	640,80
56.......	730,75	636,75	723,80	630,05
57.......	721,45	625,85	714,15	619,10
58.......	712,00	614,75	—	608,00

(*) Raie correspondant à la tête de bande.

TABLEAU II (5).

$v'-v''$.	ν_{00}.	B'.	B''.	D'.	D''.
0–2......	21 889,5	0,4175	$0,5087_5$	—	—
0–3......	20 968,1	0,4175	$0,5047_5$	$7,8.10^{-7}$	$6,8.10^{-7}$
0–4......	20 058,7	0,4175	$0,5007_5$	—	—

$\alpha''_e = (4 \pm 0,3).10^{-3}$, $B''_e = 0,518_7 \pm 0,001$.

DISCUSSION :

1. *Confirmation de la nature de l'émetteur.* — Par analogie à NS, Pannetier et coll. (3) ont attribué les spectres mis en évidence à partir de la flamme (N_{IIF} + $SeCl_4$) à NSe, sans en apporter la preuve. Rao (4) a obtenu des spectres identiques mais ne pense pas que le sélénium intervienne dans l'émetteur. Il importe donc de caractériser celui-ci. Divers arguments nous conduisent à son identification :

— Ces spectres présentent des structures de rotation simples et attribuables à un radical diatomique.

— L'azote intervient dans ce radical car les bandes ne sont mises en évidence qu'en observant les flammes (N_{IIF} ou N_{IIT} + composé du sélénium). Tous nos essais réalisés en remplaçant N par H, O, He, Ar se sont avérés négatifs.

— L'émetteur met en jeu le sélénium car les spectres :

— ont été observés à partir d'azote et de sélénium pur;

— présentent de nombreuses séries isotopiques caractéristiques de Se qui possède six isotopes stables ($^{80}Se \simeq 50$ %, $^{78}Se \simeq 23,5$ %, $^{82}Se \simeq 9$ %, etc.).

2. *Étude de l'effet isotopique.* — Pour chacune des bandes des « sous-systèmes » A—X (1) et B—X analysées rotationnellement, nous avons comparé (tableau III) les déplacements isotopiques vibrationnels $\Delta\nu_v^i$ observés aux valeurs théoriques calculées [$\rho = (\mu N^{78}Se/\mu N^{80}Se)^{1/2} = 0,9981$]. Les $\Delta\nu_v^i$ observés ont été évalués en raisonnant sur la différence moyenne entre les raies isotopiques de même J, soit

$$\Delta\nu_{total}^i = \nu_{N^{78}Se} - \nu_{N^{80}Se} = \Delta\nu_v^i + \Delta\nu_r^i = \Delta\nu_v^i + (1-\rho^2)\,(\nu - \nu_0)_{N^{80}Se}$$

où $\Delta\nu_r^i$ est le déplacement isotopique rotationnel et ν_0 le nombre d'onde de l'origine de la bande considérée.

TABLEAU III (5).

	« Sous-système » A($^2\Pi_{1/2}$ — X($^2\Pi_{1/2}$).		« Sous-système » B($^2\Pi_{3/2}$) — X($^2\Pi_{3/2}$).	
v' — v''.	$\Delta\nu_0$ (calculé).	$\Delta\nu_0$ (observé).	$\Delta\nu_0$ (calculé).	$\Delta\nu_0$ (observé).
0-2.....	—3,80	–	—3,84	—3,77 ± 0,07
0-3.....	—5,49	—5,46 ± 0,05	—5,53	—5,44 ± 0,07
0-4.....	—7,14	—7,10 ± 0,05	—7,18	—7,14 ± 0,07
1-2.....	—2,56	—2,57 ± 0,05	—2,68	—2,68 ± 0,07

L'accord s'avérant très satisfaisant, la nature de l'émetteur se trouve définitivement confirmée et les nombres quantiques de vibration pour les deux « sous-systèmes » justifiés; ce qui permet de donner les valeurs des constantes de vibration (tableau IV).

TABLEAU IV (6)

	ω_e''.	$\omega_e'' x_e''$.		$\Delta G'_{1/2}$.
$X^2\Pi_{3/2}$.......	956,26 ± 0,05	5,83 ± 0,05		
$X^2\Pi_{1/2}$.......	957,37 ± 0,05	5,72 ± 0,05	A($^2\Pi_{1/2}$)	657,0 ± 0,01

3. *Nature de la transition.* — Pour des raisons identiques à celles développées lors de l'étude du système A—X (1), le système B—X semble être du type $^2\Pi_{(a)} - {}^2\Pi_{(a)}$. La présence d'une seule branche R et d'une seule banche P et la comparaison entre les valeurs des constantes de l'état inférieur de B—X et celles des sous-états $^2\Pi_{1/2}$ (1) (tableaux II et IV) et $^2\Pi_{3/2}$ (en cours d'étude) nous conduit à penser que le « sous-système » B—X étudié est du type $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$. L'état actuel de nos travaux ne nous permet pas d'identifier avec certitude l'autre « sous-système » $B(^2\Pi_{1/2}) - X(^2\Pi_{1/2})$. L'étude rotationnelle de deux autres « sous-systèmes » observés est actuellement en cours et permettra de confirmer nos hypothèses.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) B. Pascat, D. Daumont, A. Jenouvrier et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 1309.

(2) Une première étude des bandes (1, v'') conduit à une valeur anormale de B' (perturbation probable).

(3) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et I. Arditi, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2155.

(4) D. Ramachandra Rao, *Newsletters*, mars 1969.

(5) Toutes les données sont exprimées en cm^{-1}.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Structure moléculaire et Spectroscopie,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
B. P. n° 347, 51-*Reims, Marne.*)

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Les accidents de compression des solutions de polymères.* Note (*) de M. **René Charmasson**, présentée par M. René Lucas.

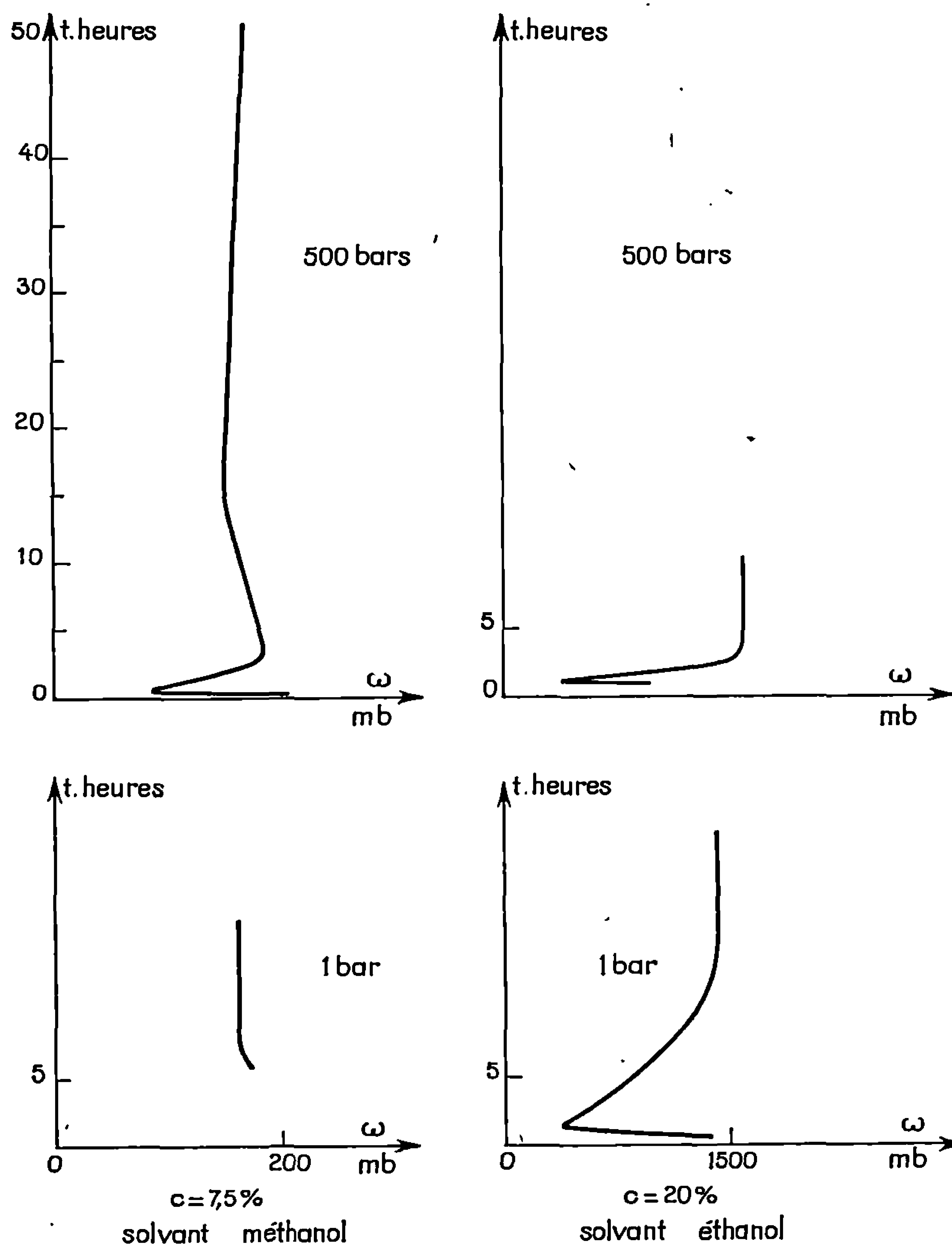
Nous avons déjà montré que les solutions de polymères ont leurs propriétés osmotiques considérablement perturbées au cours des premiers instants qui suivent le retour de solutions comprimées, à la pression atmosphérique normale. Nous signalons que l'effet inverse, bien que généralement beaucoup plus faible, a été également observé.

Nous avons placé dans un osmomètre pour haute pression ambiante une solution aqueuse concentrée à 32,5 %, d'un polyvinylpyrrolidone (PVP) de masse moléculaire 19 000. Le polymère, qui n'a pas été déshydraté au moment de sa mise en solution, contenait 10,5 % d'humidité.

La valeur de la pression osmotique a été d'abord mesurée sous pression normale de 1 bar, ensuite la pression ambiante a été élevée jusqu'à 500 bars. Nous avons constaté immédiatement après la compression que la valeur du palier osmotique subissait une baisse de l'ordre de 12 %, qui évoluait vers un palier après 2 h, correspondant à une valeur plus proche de celle du palier observé sous 1 bar, l'écart restant de 6 %.

Une solution du même polymère dans le méthanol à la concentration de 7,5 % placée sous une pression ambiante de 500 bars, présente immédiatement après la compression, une très faible valeur de la pression osmotique, sans qu'il nous soit possible d'affirmer que cette valeur soit nulle. Au bout de 20 mn la pression osmotique s'est élevée rapidement à 150 mb pour atteindre en 3 h un maximum de 196 mb. La solution comprimée est instable, sa pression osmotique diminue durant 13 h, atteint un minimum de 155 mb, et croît ensuite. Replacée sous pression ambiante normale de 1 bar la solution redevient remarquablement stable. Ce même effet, bien qu'atténué, se reproduit après une nouvelle compression de la même solution jusqu'à 500 bars, la pression osmotique d'abord faible, croît durant 3 h jusqu'à une valeur maximale de 173 mb, puis décroît durant 13 h jusqu'à 165 mb pour croître ensuite et se fixer au bout de 33 h à la valeur de 172 mb.

Si l'on remplace le méthanol comme solvant par l'éthanol, on constate toujours immédiatement après la compression, une baisse importante de la pression osmotique de la solution de PVP. La solution comprimée est cette fois stable, l'évolution de la pression osmotique au cours du temps apparaissant ici sous pression normale et durant 15 h.



Surpressions de solutions de PVP, dans l'osmomètre, et leur évolution avec le temps.

L'emploi de solvants mixtes méthanol-étbanol, conduit à l'observation des mêmes accidents de compression avec des effets plus marqués.

Nous avons également constaté un accident de compression avec une solution aqueuse d'un biopolymère, le lysozyme; cet accident est relativement important lorsqu'on place sous une pression ambiante de 20 bars, une solution ayant subi des traitements hyperbares antérieurs. La baisse instantanée de la valeur de la pression osmotique qui intervient alors est de l'ordre de 20 %.

Un tel effet nous semble devoir s'interpréter de façon identique aux accidents de décompression des solutions de polymères, l'évolution de

la pression osmotique au cours du temps, quelle qu'en soit la cause, traduirait le déplacement de l'équilibre de démixtion de la phase microscopique constituée par le polymère en solution.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(Laboratoire de Physique industrielle,
Faculté des Sciences Saint-Charles,
place Victor-Hugo,
13-*Marseille*, 3[e],
Bouches-du-Rhône.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur une anomalie cinétique du greffage radiochimique de la vinyl-4-pyridine sur des membranes renfermant des chaînes de poly(acide acrylique).* Note (*) de M. **Adolphe Chapiro** et Mme **Anna-Maria Jendrychowska-Bonamour**, présentée par M. Georges Champetier.

Le greffage radiochimique de la vinyl-4-pyridine sur des membranes de PTFE renfermant des chaînes de poly(acide acrylique) procède avec une vitesse beaucoup plus élevée que le greffage de ce même monomère sur des films de PTFE purs. On admet que l'accélération observée résulte d'une orientation des molécules de monomère le long des chaînes carboxylées. Cet effet d'orientation ne s'atténue que lorsque en moyenne dix groupes pyridiniques sont fixés dans les membranes par groupe carboxylique initial.

Plusieurs travaux de notre laboratoire ont été consacrés à la préparation de membranes semi-perméables par greffage radiochimique de l'acide acrylique [(1), (2), (3)] et de la vinyl-4-pyridine [(2), (3)] sur des films de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Nous avons également décrit quelques tentatives en vue d'obtenir des membranes renfermant à la fois des groupes acides (carboxyliques) et basiques (pyridiniques) [(3), (3)]. La méthode utilisée consistait à greffer d'abord l'un des monomères (acide acrylique ou vinylpyridine), à neutraliser la membrane obtenue par une base ou un acide minéral, puis à greffer le deuxième monomère. L'étape intermédiaire de neutralisation est nécessaire car autrement il se produit une réaction entre le deuxième monomère et les fonctions acides ou basiques libres des branches greffées et cette réaction s'accompagne, lorsqu'il s'agit de vinylpyridine, de la formation spontanée d'un homopolymère coloré.

Les membranes « mixtes » ainsi obtenues présentent des propriétés particulières dont certaines caractéristiques ont été décrites [(3), (4)]. Cependant les résultats cinétiques de cette deuxième étape de greffage étaient très dispersés et il était difficile d'établir la forme des courbes de conversion. Des expériences plus récentes, qui sont décrites ci-dessous, ont montré que cette réaction était en réalité extrêmement rapide et la mauvaise reproductibilité des résultats antérieurs était due à une extraction partielle de membranes très fortement greffées.

Des films de PTFE de 50 μ d'épaisseur étaient d'abord greffés avec de l'acide acrylique. On utilisait la méthode « directe » et pour cela on soumettait aux rayons γ des ampoules scellées sous vide, renfermant les films dans des solutions aqueuses à 50 % de monomère en volume, saturées de sel de Mohr (1). Les membranes obtenues ayant des taux de greffage compris entre 10 et 40 %, étaient traitées par une solution de KOH, 0,1 N pendant 16 h puis irradiées sous vide dans une solution aqueuse à 80 % de vinyl-4-pyridine. L'intensité du rayonnement était de 48 rd/mn.

Après des doses variables, les membranes mixtes ainsi formées étaient lavées à l'eau puis traitées pendant 16 h par une solution de HCl, 0,1 N; elles étaient ensuite séchées et pesées.

Quelques résultats cinétiques sont représentés sur la figure. Le taux de greffage 100 (P — P_0/P_0 est porté en fonction du temps d'irradiation.

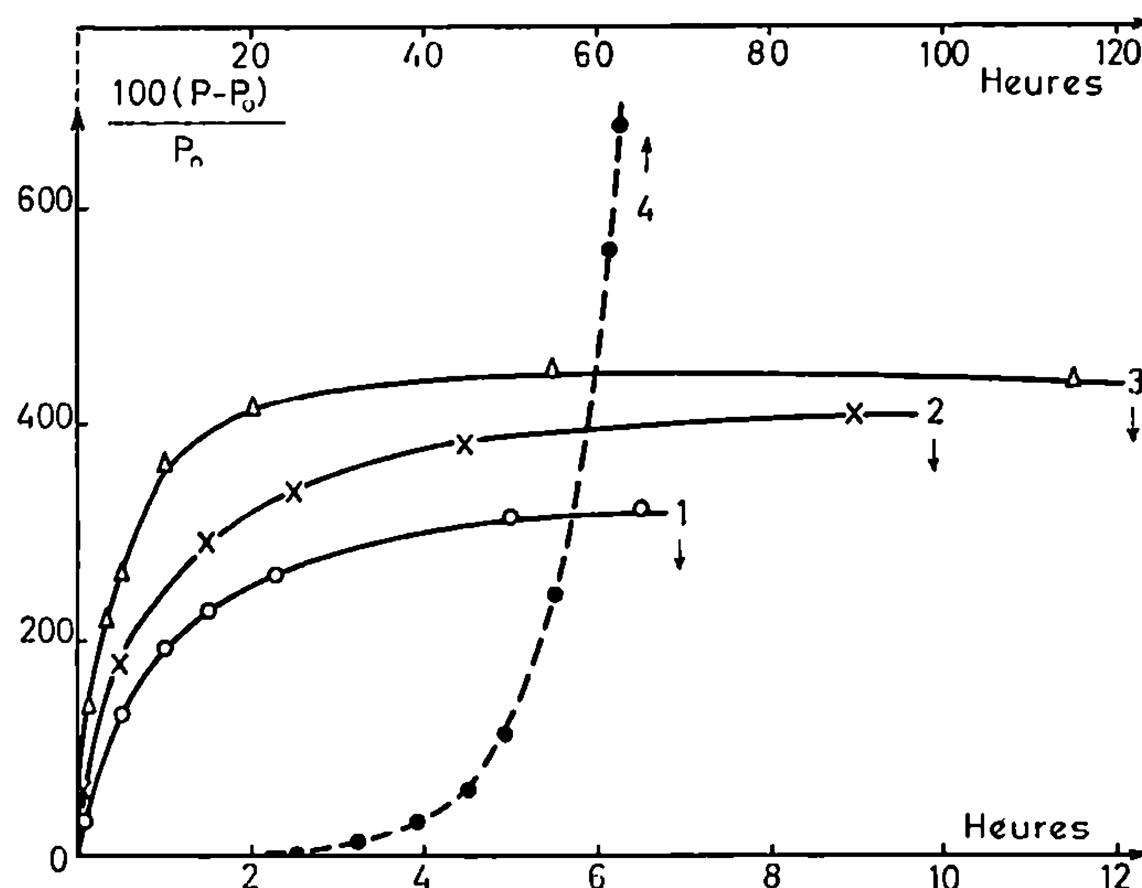


Fig. 1.

Les courbes 1, 2 et 3 se rapportent au greffage sur des membranes de PTFE dont les taux de greffage initiaux en acide acrylique sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Caractéristiques des membranes de PTFE greffées par l'acide acrylique à une intensité de rayons γ de 1380 rd/mn.

	Taux de greffage initial en acide acrylique (%).	Dose absorbée par l'échantillon au cours du 1er greffage (rd).
Courbe 1	16	207 000
» 2	23	331 000
» 3	35	497 000

Sur la même figure nous avons représenté par la courbe 4 en pointillés le greffage de la vinylpyridine sur des films de PTFE non greffés. Pour cette représentation il a été nécessaire de multiplier l'échelle des temps par 10.

On voit que le greffage est beaucoup plus rapide lorsque le film initial renferme de l'acide acrylique. A titre d'indication nous avons rassemblé

dans la 2e colonne du tableau II les temps d'irradiation nécessaires pour atteindre un taux de greffage de 100 %.

TABLEAU II.

Cinétique du greffage de la vinyl-4-pyridine sur des membranes de PTFE greffées d'acide acrylique.
Intensité des rayons γ : 48 rd/mn.

Taux de greffage initial en acide acrylique.	Temps nécessaire pour atteindre un taux de greffage de 100 %.		Temps nécessaire pour passer de 100 à 200 % de greffage.
0	48 h	(138 000 rd)	7 h
16	21 mn	(1 000 »)	40 mn
23	14 mn	(670 »)	20 »
35	moins de 6 mn	(< 300 »)	9 »

Il faut remarquer que ces valeurs peuvent prêter à confusion car le film de PTFE non greffé ne gonfle pas initialement dans la solution de vinyl-pyridine tandis que les membranes renfermant de l'acide acrylique gonflent de façon significative dans ce milieu. Aussi avons-nous porté dans la troisième colonne du tableau II les temps nécessaires pour passer de 100 % à 200 % de greffage. Ces résultats montrent que même lorsque les films de PTFE sont fortement greffés et gonflent de façon comparable dans le milieu réactionnel la vitesse de greffage reste beaucoup plus élevée lorsque ces films renferment des groupes carboxyliques. Les valeurs absolues de ces vitesses de greffage sont considérables puisque des taux de greffage de 100 % sont atteints pour des doses inférieures à 1 000 rd.

Nous pensons que ces résultats sont à rapprocher des récents travaux sur les polymérisations radicalaires en milieu complexant. Kargin et Kabanov (5) ont montré en particulier qu'il se produisait une polymérisation extrêmement rapide de la vinyl-4-pyridine en présence d'un polyacide. La réaction semble être amorcée par un transfert de proton. Les auteurs admettent en outre une adsorption sous une forme orientée des molécules de vinylpyridine tout au long de la chaîne du polyacide. Ce dernier phénomène pourrait intervenir dans notre système où, par ailleurs, les groupes carboxyliques sont entièrement dissociés.

L'examen des courbes de la figure montre par ailleurs que tandis que le greffage de la vinylpyridine sur des films de PTFE non greffés présente l'allure autoaccélérée normale à ce type de réaction, le greffage sur les membranes carboxyliques se ralentit brusquement après une certaine conversion. Cette conversion croît avec la teneur initiale en groupes carboxyliques. On peut penser que ce phénomène se produit lorsque toutes les fonctions carboxyliques sont « saturées » et ne peuvent plus intervenir

dans l'orientation des molécules de vinylpyridine. D'après nos résultats il apparaît que le phénomène de saturation a lieu lorsque les membranes renferment environ 10 motifs de vinylpyridine pour un motif d'acide acrylique. Il est donc évident que les complexes mis en jeu ne sont pas de simples associations acide-base.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) A. CHAPIRO et P. SEIDLER, *Europ. Polym. J.*, 1, 1965, p. 189.

(2) G. BEX, A. CHAPIRO, M. HUGLIN, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et T. O'NEILL, *J. Polym. Sci.*, C-22, 1968, p. 493.

(3) A. CHAPIRO, G. BEX, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et T. O'NEILL, *Adv. Chem. Series*, 1969 (à paraître).

(4) A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Budapest, 1969 (*Kinetics and Mechanism of Polyreactions*), V, p. 95.

(5) V. A. KABANOV, V. A. PETROVSKAYA et V. A. KARGIN, *Vysokomol. Soed.*, série A, 10, 1968, p. 925.

(*Laboratoire de Chimie des Radiations du C. N. R. S.,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Nouveau procédé de séchage des polymères. Application aux résines échangeuses d'ions.* Note (*) de Mme Anne-Marie Meffroy-Biget, présentée par M Georges Champetier.

En plaçant une résine échangeuse d'ions (IRC-50 sous forme H), dans un courant d'hydrogène, sa perte en poids, en fonction du temps de passage, se traduit par deux segments de droite, le premier passe par l'origine, le second, de coefficient angulaire très faible, correspond au départ de l'*eau liée*.
Nous montrons que la résine ainsi traitée a une densité apparente modifiée et une cinétique de gonflement ralentie.

La densité d'un polymère en solution n'a une valeur intrinsèque qu'en absence d'interactions. Quant à la densité à l'état solide, elle dépend de la manière dont on prépare le polymère; par exemple, pour l'acétate de cellulose, Champetier [1] propose deux limites : $1{,}20 < d < 1{,}35$.

Par ailleurs [2], en absence d'interactions avec le solvant et pour une technique bien précise en ce qui concerne l'obtention des films, nous avons montré que la densité de l'acétate de cellulose était parfaitement définie sous trois états : 1,379 à l'état de gel, contre 1,373 pour la densité apparente en solution et à l'état solide.

Nous pensons pouvoir obtenir des renseignements concernant le volume moléculaire des résines à partir des densités apparentes si la résine peut être débarrassée de son eau d'imbibition et de structure « *eau liée* ».

Procédé de séchage. — En général, pour les polyélectrolytes et la plupart des polymères, on peut avoir recours à la lyophilisation qui conserve *l'eau liée*. On opère aussi par dessiccation sous vide en faisant varier la température. Par ces procédés, il ne part qu'une faible fraction de *l'eau liée*, et on observe souvent une dégradation partielle du polymère.

Nous proposons un dispositif à la température ordinaire. A cet effet, la résine (sans humidité extérieure) est placée dans une enceinte où l'on fait circuler un courant d'hydrogène sous un faible débit (quelques centimètres cubes par seconde). On suit la perte de poids en pesant à des temps fixés. Les résultats sont reproductibles; nous donnons une moyenne résultant des premiers essais.

1° Pendant les 96 premières heures, la perte de poids, rigoureusement proportionnelle au temps de passage de l'hydrogène, est 0,33 % par heure, soit 32,7 % au total.

2° Sans transition, cette pente, toujours proportionnelle au temps, devient 25 fois plus faible, accusant une perte totale de 1,3 % pour une durée comparable (96 h); dans ce dernier cas, nous assistons au départ de *l'eau liée*.

Après 200 h de passage de l'hydrogène, la résine a perdu 34 % de son poids initial.

Caractérisation des échantillons avant et après séchage. — Nous reprenons ici les déterminations de densités apparentes avec trois solvants choisis en fonction des propriétés qu'ils ont vis-à-vis des monomères qui entrent dans la composition de l'IRC-50 : copolymères d'acide acrylique ($d = 1{,}22$) et métacrylique pontés au divinylbenzène.

L'eau est un excellent solvant des polymères linéaires, le dioxanne un solvant θ dans les conditions où nous opérons et l'octane, un solvant rigoureusement inerte.

Les densités apparentes sont prises dans les mêmes conditions avec la résine avant et après traitement.

A. *Avant traitement :*

1° *dans l'eau :* La résine, sous forme H, gonfle de façon instantanée et sa densité reste rigoureusement constante en fonction du temps [$d = 1{,}295$ [4]];

2° *dans le dioxanne :* La densité apparente est, après 3 h de contact, de 1,29. L'équilibre de gonflement est atteint après 24 h ($d = 1{,}298$).

Nous obtenons de façon indépendante du solvant, *la densité apparente de la matrice avec son eau de structure* (*eau liée*) : $d = 1{,}297 \pm 0{,}003$;

3° *dans l'octane :* La densité apparente est légèrement plus faible ($d = 1{,}28$). Cet écart (1,5 % environ) montre que l'IRC-50, sous forme H, est très peu poreuse.

B. *Après traitement :*

1° *dans l'eau :* La densité augmente, passant de 1,35 au bout de 3 h à 1,38 après 24 h. Elle est 10 % supérieure environ à celle obtenue avant traitement;

2° *dans le dioxanne :* Le comportement est radicalement différent, la densité variant de 1,245 pour les premières heures de contact à 1,26 après 24 h;

3° *dans l'octane :* Nous retrouvons la même densité apparente qu'avec le dioxane : $d = 1{,}262$.

Avant ou après traitement, les résines conservent une densité apparente supérieure à celle des monomères de départ. Ce fait mentionné par Duclaux [3] à propos de l'acroléine (résine Orca) est caractéristique des polymères ayant de grandes contraintes internes. D'après Duclaux [3], nul doute que cette contrainte soit l'un des facteurs essentiels du gonflement.

Nous venons dè constater que le départ d'*eau liée* ralentit considérablement les cinétiques de gonflement puisque après traitement, l'eau se

comporte comme le dioxanne avant le traitement, et que le dioxanne devient inerte donnant, après traitement, le même chiffre que l'octane.

S'il y a un rapport étroit entre l'importance de la contrainte et le gonflement, il faut admettre que le départ de *l'eau liée* diminue les contraintes.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) G. CHAMPETIER, *Dérivés cellulosiques*, p. 181.

(2) A. M. MEFFROY-BIGET, *Thèse de Doctorat*, Sorbonne, 1948.

(3) J. DUCLAUX et A. M. MEFFROY-BIGET, *J. Chim. Phys.*, 45, 1948, p. 127-140.

(4) Les densités apparentes sont la résultante d'une moyenne avec la précision de 0,3 %.

(*Faculté des Sciences de Rouen,*
Laboratoire de Chimie,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Comportement des tétrachlorures de titane et de zirconium à l'air ambiant.* Note (*) de M. **Bernard Beden**, Mme **Irène Guillaume** et Mlle **Marie-José Martin**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les tétrachlorures de titane et de zirconium ont un comportement analogue vis-à-vis de l'eau atmosphérique, avec laquelle ils réagissent pour donner des oxychlorures.

A la température ambiante, le tétrachlorure de titane, liquide, est considérablement plus réactif que son homologue du zirconium, solide.

Nous avons étudié les produits réactionnels par spectrographie infrarouge, thermogravimétrie et rœntgénographie.

Le tétrachlorure de titane dégage à l'air humide d'abondantes fumées blanches d'oxychlorures finement divisés. Par réaction directe de l'eau sur $TiCl_4$, Pfordten [1] et Auger [2] travaillant dans les conditions normales, ont obtenu respectivement la dichlorhydrine $Ti(OH)_2Cl_2$ et la chlorhydrine $Ti(OH)_3Cl.2H_2O$. Shegrov [3] a émis plus récemment une hypothèse d'un mélange d'oxychlorure et d'hydroxychlorure de composition variable avec la température.

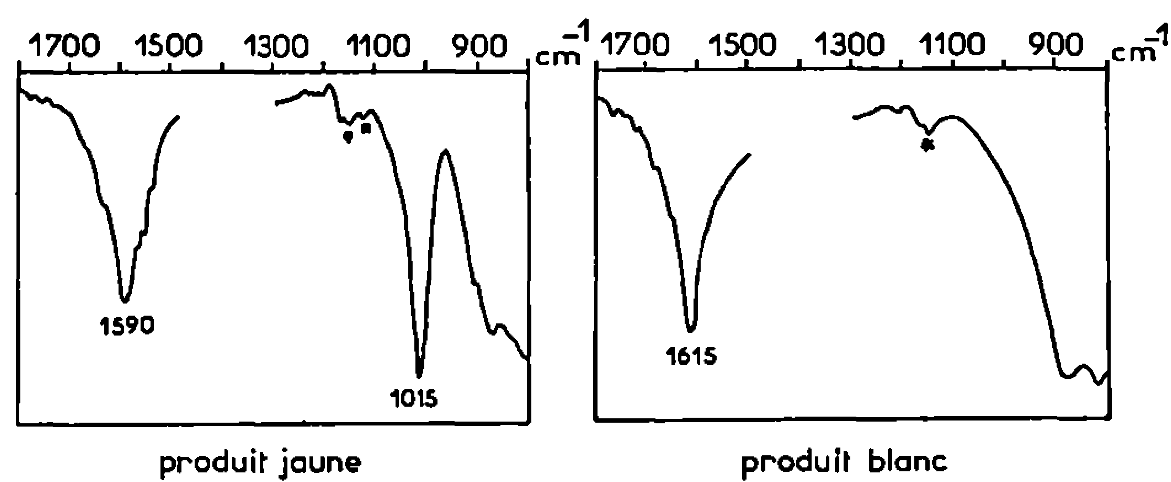


Fig. 1. — Évolution de l'oxychlorure de titane.

Nous avons pu constater dans nos expériences la formation d'un composé jaune, très hygroscopique, dont le caractère instable se traduit par un dégagement régulier de HCl. Son évolution, rapide, conduit au bout de quelques jours, à un solide blanc qui à son tour se transforme lentement en oxyde TiO_2 hydraté.

Les spectres montrent que ces composés, qu'ils soient vieillis ou non, sont amorphes aux rayons X; étudiés par thermogravimétrie, ils se décomposent à 450°C en donnant l'oxyde TiO_2, rutile, identifiable aux rayons X. Les spectres infrarouges (*fig.* 1) de l'oxychlorure jaune hydraté et du produit blanc obtenu diffèrent de ceux des oxychlorures anhydres préparés par

d'autres auteurs [(4), (5)]. La bande d'absorption à 1 015 cm^{-1} du produit fraîchement préparé disparaît au bout de 10 mn.

La présence de molécules d'eau et les mécanismes même de l'hydrolyse excluent la possibilité de liaison Ti=O, du même type que celle existant dans l'oxychlorure préparé par Dehnicke (4) en milieu totalement anhydre;

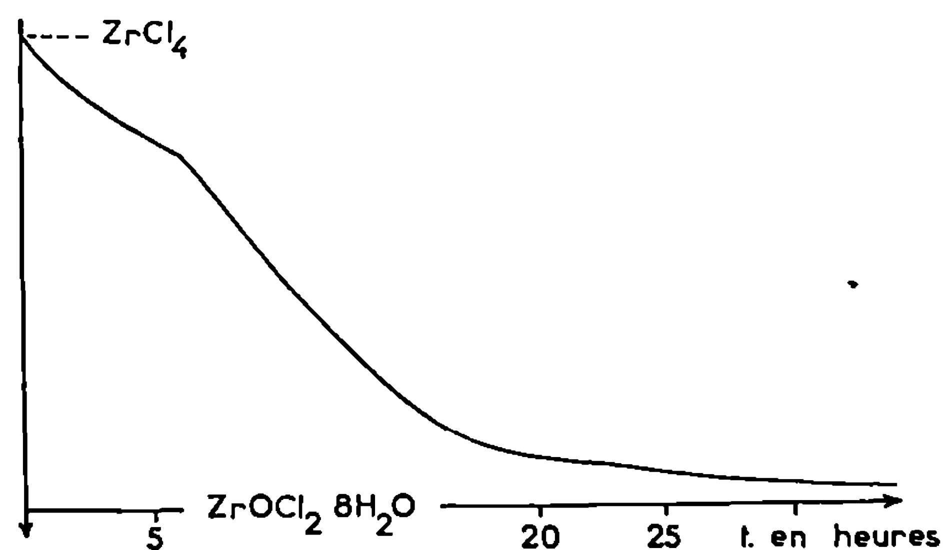


Fig. 2. — Évolution de $ZrCl_4$ à l'air ambiant.

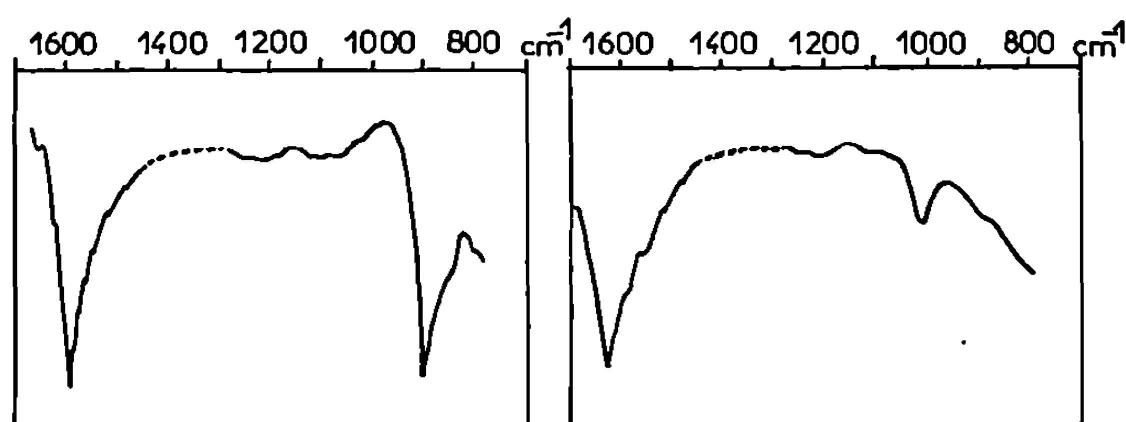


Fig. 3. — Déplacement de la vibration Zr—OH lors de l'hydratation de $ZrCl_4$.

la valeur qu'il donne, 1 078 cm^{-1} pour Ti=O, correspond en première approximation à celle que nous proposons pour Ti—OH : 1 015 cm^{-1},



$$TiCl_4 + x\,HOH \rightarrow Ti(OH)_xCl_{4-x},\ y\,H_2O + x\,HCl$$

avec $x = 1$, 2 ou 3.

Le tétrachlorure de zirconium est un solide cristallisé dont la structure à base de dimères Zr_2Cl_8 n'a été que récemment déterminée avec précision [(6), (7)]. Laissé à l'air libre, il dégage spontanément du chlorure d'hydrogène (8), évoluant vers l'oxychlorure de zirconium le plus stable, identifié par diffraction des rayons X :



$$ZrCl_4 \xrightarrow[25°C]{H_2O} ZrOCl_2.8H_2O + 2\,HCl.$$

La figure 2 montre qu'il faut environ 36 h pour obtenir un hydrate à 7,9 H_2O qu'il est facile de recristalliser dans l'eau en aiguilles prismatiques incolores. La spectroscopie d'absorption infrarouge permet d'en suivre l'évolution plus en détail (*fig.* 3). Les liaisons Zr—OH terminales

sont tout d'abord responsables d'une raie intense à 900 cm^{-1} dont l'intensité décroît au fur et à mesure que la structure oxychlorure s'organise, pour finalement ne donner lieu qu'à une raie très faible à 1 010 cm^{-1}. Simultanément le mode de coordination des groupements H_2O doit évoluer puisque leur valeur passe de 1 595 cm^{-1} (eau fortement liée) à 1 625 cm^{-1} (eau faiblement liée). Il semblerait donc que l'on soit en présence d'une forme intermédiaire hydroxychlorée, amorphe aux rayons X.



$$ZrCl_4 + x\,HOH \rightarrow Zr(OH)_x Cl_{4-x},\ y\,H_2O + x\,HCl,$$

avec $x = 1$ ou 2.

Conclusions. — Les modes d'évolution au contact de l'eau atmosphérique des tétrachlorures de titane et de zirconium présentent quelques analogies, tout au moins dans la première phase de la réaction. L'infrarouge nous renseigne qualitativement dans l'un et l'autre cas en révélant la présence transitoire de groupements hydroxyle, ce qui donne à penser aux compositions :



$$Ti(OH)_x Cl_{4-x}\ y\,H_2O \quad \text{et} \quad Zr(OH)_x Cl_{4-x}\ y\,H_2O.$$

Ces sels très instables évoluent ensuite différemment pour donner respectivement TiO_2 hydraté et $ZrOCl_2$, $8\,H_2O$.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) O. F. Pfordten, *Chem. Ber.*, 17, 1885, p. 125.
(2) V. Auger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 35, nº 4, 1924, p. 18.
(3) L. N. Shegrov, *Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst. Khim. Reakiiv. Osobo Chist. Khim. Veshchesler. No.*, 26, 1964, p. 160.
(4) K. Dehnicke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 309, 1961, p. 266.
(5) D. I. Tsekhovol'skaya et B. M. Merenkova, *Zh. Fiz. Khim.*, 40, nº 2, 1966, p. 495.
(6) J. Weidlein, U. Muller et K. Dehnicke, *Spectrochim. Acta*, Part A, 24, nº 3, 1968, p. 253-258.
(7) B. Krebs, *Angew. Chem.*, Int. Ed., 8, nº 2, 1968, p. 146-147.
(8) W. B. Blumenthal, *Ind. Engng. Chem.*, 1954, p. 528-539.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie I,
avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse par chromatographie des gaz formés dans l'action du chlorure de nitrosyle sur quelques hydrocarbures.* Note (*) de

Mme **Marie-Paule Petitjean** et M. **Roger Perrot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du chlorure de nitrosyle à la lumière solaire et en récipient scellé sur les hydrocarbures étudiés donne lieu à la formation d'un mélange gazeux dont nous avons dû abandonner l'analyse par voie chimique en faveur de la chromatographie en phase gazeuse.

Nous décrivons la méthode d'analyse que nous utilisons pour déterminer la composition de ce mélange.

Si l'action photochimique du chlorure de nitrosyle a fait l'objet de nombreuses publications [(1) à (9)], les auteurs ne semblent pas s'intéresser de près aux gaz formés dans cette action.

A la suite des travaux de l'un de nous sur le toluène (10), nous avons fait réagir NOCl sur l'éthane, le pentane et le cyclohexane.

Le mélange gazeux qui en résulte renferme une forte proportion des éléments chlore et azote du chlorure de nitrosyle. La composition des gaz est généralement la suivante : azote, monoxyde d'azote, monoxyde de diazote, chlorure d'hydrogène, dioxyde de carbone, hydrocarbure de départ et, éventuellement, chlorure de nitrosyle en excès et vapeurs d'un solvant tel que le tétrachlorure de carbone.

Les nombreux travaux concernant l'analyse des gaz par chromatographie [(11) à (14)] et en particulier ceux de H. Runge (15) et O. L. Hollis (16) ont orienté nos recherches.

Les principales difficultés sont dues :

— à la gamme très étendue des points d'ébullition des constituants du mélange;

— à la présence de gaz corrosifs.

Partie expérimentale. — *Appareillage.* — Nous utilisons un chromatographe « Chromodam » (D. A. M., Lyon) dont tous les éléments en contact avec les gaz sont en nickel ou en « téflon ».

Le détecteur de conductibilité thermique est à thermistances protégées. L'échantillon à analyser est introduit, par l'intermédiaire d'un robinet à pointeau, dans un serpentin où il se trouve isolé, à la température du four et sous une pression connue avant d'être injecté dans les colonnes.

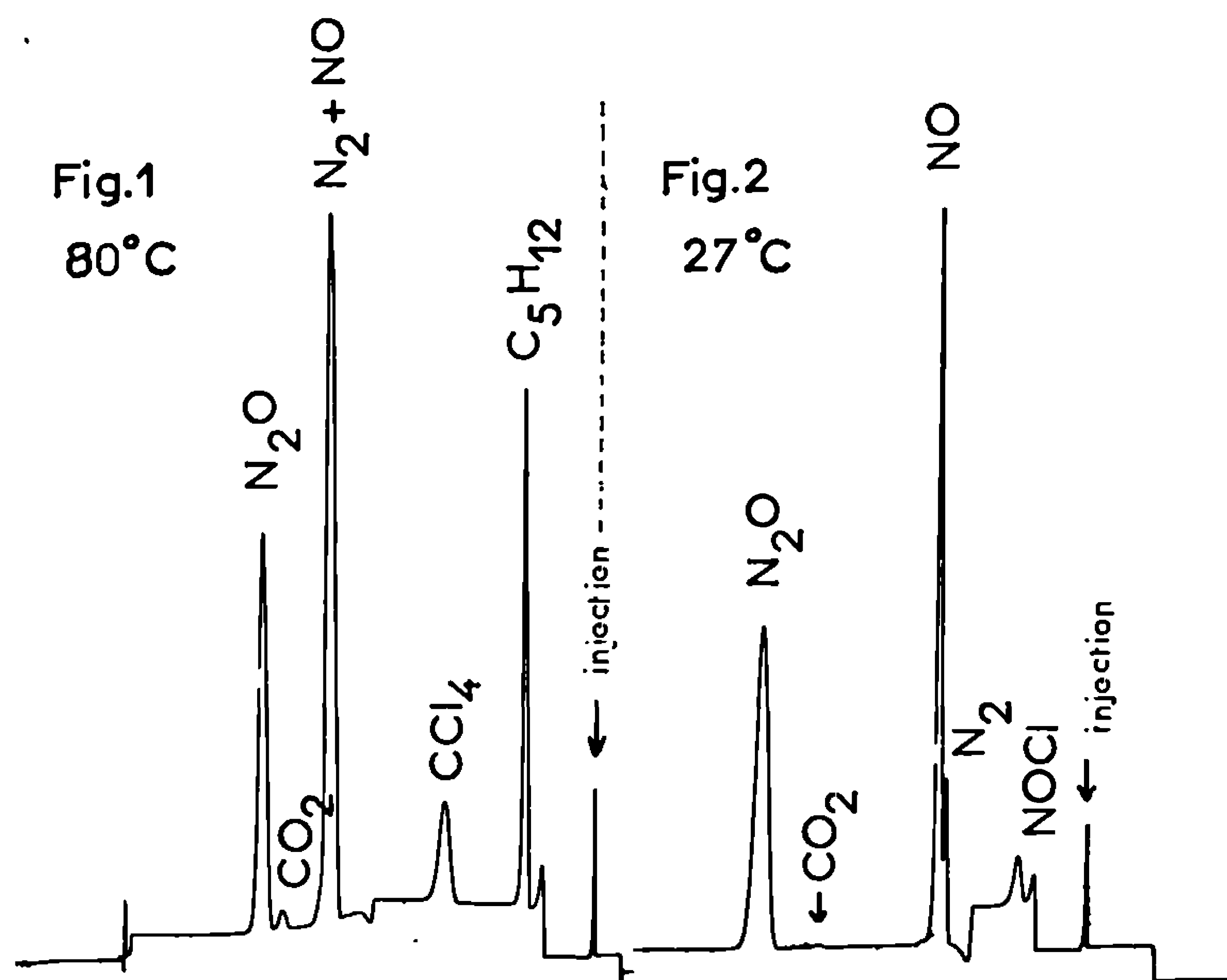
Une vanne de commutation à commande pneumatique permet d'utiliser une ou deux colonnes placées en série.

Conditions opératoires. — Nous utilisons deux phases stationnaires :

— Colonne I (C_I) : *huile « Kel F » n° 3 sur « Voltalef »* (L = 3 m; diamètre intérieur : 4 mm; taux d'imprégnation : 50 %).

Cette colonne sépare NOCl et les constituants liquides à température ordinaire.

— Colonne II (C_{II}) : « *Porapak Q* » (L = 4 m; diamètre intérieur : 4 mm) pour l'analyse des gaz permanents.



Le gaz porteur est de l'hydrogène séché sur une précolonne de tamis moléculaires 5 A (débit : 44 cm³/mn).

L'analyse est effectuée à 27°C sauf pour le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone dont la détermination se fait à 80°C.

Analyse qualitative. — Le mélange est introduit sur l'ensemble $C_I + C_{II}$.

Les gaz permanents traversent C_I et sont retenus sur C_{II}; on isole C_{II} et on analyse à la sortie de C_I : NOCl, C_5H_{12}, C_6H_{12} et CCl_4. Une deuxième commutation permet d'analyser à la sortie de C_{II} : N_2, NO, CO_2, N_2O, C_2H_6, dans l'ordre de leur élution.

Dans ces conditions, HCl n'est pas séparé des autres gaz sur huile « Kel F » et sur « Porapak », son pic présente une traînée excluant l'analyse quantitative.

Les figures 1 et 2 montrent la séparation des gaz résultant de l'action du chlorure de nitrosyle, respectivement, sur le pentane et sur l'éthane.

Analyse quantitative. — Nous éliminons HCl du mélange par dissolution, dans l'eau, ce qui permet de compléter l'analyse gazométrique par un dosage potentiométrique des chlorures.

La détermination des autres constituants est effectuée par la mesure des aires des pics en se reportant à des courbes d'étalonnage :

— pour les gaz analysés sur la colonne I : étalonnage absolu (aire du pic en fonction de la pression partielle du gaz);

	Éthane.		Pentane.		Cyclohexane.	
Rapport molaire NOCl/hydrocarb....	2,05.	3,02.	0,96.	0,99.	0,36.	0,83.
	Composition centésimale des gaz.					
HCl........................	49,5	53,9	24,6	26,6	26,3	30,1
CO_2........................	0	0	0	0,6	3,8	0,2
NO........................	22,0	20,5	16,0	14,6	10,5	17,6
N_2........................	2,5	3,9	6,1	12,0	38,4	33,5
N_2O........................	18,2	15,9	10,6	10,7	16,7	13,4
Hydroc.....................	5,3	0	37,9	22,8	4,3	5,2
NOCl........................	0	5,1	0	0	0	0
CCl_4........................	–	–	–	5,8	–	–
	% des éléments Cl *et* N *introduits sous forme de* NOCl *et retrouvés à l'état de*					
Cl : HCl....................	71,2	79,1	25,2	22,4	16,7	22,6
N { NO....................	31,7	29,7	16,3	12,3	6,6	13,2
N { N_2....................	7,1	11,4	12,4	20,2	48,8	50,3
N { N_2O....................	52,4	46,7	27,1	18,0	21,2	20,1
N total dans les gaz.........	91,2	87,8	50,4	50,5	76,6	83,6

— pour les gaz analysés sur la colonne II : méthode de l'étalon interne, l'azote jouant le rôle d'étalon ($A_i/A_E =$ en fonction de P_i/P_E).

RÉSULTATS. — A titre d'exemple, quelques résultats d'analyses de gaz effectuées par cette méthode ont été rassemblés dans un tableau.

La présence, dans ces gaz, d'une forte proportion des éléments Cl et N engagés dans la réaction sous forme de chlorure de nitrosyle illustre l'importance que nous accordons à leur analyse.

Cette méthode chromatographique est devenue, pour nous, une technique de routine en ce qui concerne l'action du chlorure de nitrosyle ou du monoxyde d'azote sur les petites molécules ([17]).

(*) Séance du 22 décembre 1969.

([1]) E. V. LYNN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 41, 1919, p. 368.
([2]) E. V. LYNN et O. HILTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 645.
([3]) S. MITCHELL et S. C. CARSON, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1005.
([4]) M. A. NAYLOR et A. W. ANDERSON, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 115.

(5) YOSHIKAZU, *Ito. Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 1956, p. 227.
(6) V. MARTELLO, G. LEMETRE, G. CAPARA et V. GIOLETTI, *Chimica e Industria*, 38, 1956, p. 932.
(7) E. MÜLLER, H. METZGER et D. FRIES, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 229.
(8) A. DESCHAMPS, P. BAUMGARTNER et C. ROUX-GUERRAZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4514.
(9) M. JUILLARD et A. GUILLEMONAT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 817.
(10) R. PERROT, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1424; *Thèse Sciences*, Paris, 1939.
(11) M. LEFORT et X. TARRAGO, *J. Chromatog.*, 2, 1959, p. 218.
(12) R. R. SAKAIDA, R. G. RINKER, R. F. CUFFEL et W. H. CORCORAN, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 33).
(13) R. N. SMITH, J. SWINEHART et D. G. LESNINI, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 121.
(14) J. M. TROWELL, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 1152.
(15) H. RUNGE, *Z. Anal. Chem.*, 189, 1962, p. 111.
(16) O. L. HOLLIS, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 309.
(17) R. PERROT, Mme M. P. PETITJEAN et J. TUAILLON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 453.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie générale,
32, *rue Mégevand,*
25-*Besançon, Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Dosage par effet Mössbauer du fer en position de substitution dans l'alumine.* Note (*) de M. Christian Janot, Mlle Huguette Gibert et M. Guy Poirson, présentée par M. Georges Chaudron

L'étude d'alumines ferrifères par spectrométrie Mössbauer montre une variation caractéristique de la dissymétrie des pics, du déplacement isomère et du dédoublement quadrupolaire en fonction du taux de substitution de l'aluminium par le fer. Après étalonnage, ceci peut être utilisé pour un dosage sélectif non destructif du fer en solution solide dans des corindons naturels ou de synthèse.

Depuis très longtemps on connaît la possibilité, pour le fer et l'aluminium, d'exister sous forme d'oxydes mixtes trivalents, aussi bien dans des produits de synthèse (1) que dans des minéraux naturels (2). Nous avons montré par ailleurs (3) les résultats intéressants qui peuvent être obtenus par spectrométrie Mössbauer dans l'étude des hématites et des goethites où l'aluminium se trouve en substitution du fer jusqu'à des taux voisins de 25 % molaires. A l'autre extrémité du diagramme binaire le corindon présente également des substitutions en Fe_2O_3 jusqu'à 15 moles % à 1200°C (4), mais limitées à 6 moles % seulement à 400°C (5), dans des produits de synthèse; dans les minéraux naturels, les taux de substitution sont compris entre 6 moles % et 1 mole % de Fe_2O_3 [(6), (7), (8)]. Ces corindons ferrifères, de formule $(Al_{1-x}, Fe_x)_2O_3$ cristallisent dans le système rhomboédrique avec des paramètres du réseau qui évoluent depuis $a = 5{,}13$ Å et $\alpha = 53°6'$ pour l'alumine pure à $a = 5{,}16$ Å et $\alpha = 53°26'$ pour la solution solide où $x \simeq 0{,}10$; ceci permet un premier contrôle à partir de clichés Seeman-Bohling. Nous allons montrer que l'effet Mössbauer permet de déterminer directement le taux de substitution x, même si le matériau étudié est très complexe.

Pour cela, plusieurs corindons ferrifères de synthèse ont été préparés par calcination d'un coprécipité d'hydroxydes de fer et d'aluminium (9). Les spectres Mössbauer de trois de ces solutions solides sont représentés à la figure 1; le tableau rassemble les résultats fournis par l'analyse numérique de ces spectres, avec les notations suivantes :

— déplacement isomère : δ en mm/s $\pm$ 0,005 mm/s;

— dédoublement quadrupolaire : 2ε en mm/s $\pm$ 0,01 mm/s;

— rapport des hauteurs de pics : $H_2/H_1 \pm 0{,}01$ où H_2 est la hauteur du pic de plus grande énergie;

— demi-largeur du $i^{\text{ième}}$ pic : Γ_i.

TABLEAU

N°	x.	Pic 1 (mm/s).	Γ_1.	Pic 2 (mm/s).	Γ_2.	δ.	2ε.	$\frac{H_2}{H_1}$.
1.........	0,035	0,054	0,286	0,483	0,380	0,267	0,43	0,80
2.........	0,062	0,048	0,286	0,540	0,286	0,294	0,49	0,92
3.........	0,099	0,059	0,267	0,569	0,286	0,314	0,51	0,99

Les valeurs de δ et 2ε sont bien caractéristiques d'un ion Fe^{3+}, mais le spectre Mössbauer ne met pas en évidence de champ magnétique effectif au noyau, bien que chaque atome possède un moment magnétique, conformément aux observations faites par d'autres auteurs ([10]). Cependant la dissymétrie des deux pics, variable avec x, montre que ce champ au noyau n'est pas complètement nul. En effet, Fe^{3+} remplaçant Al^{3+} de façon isomorphe, peut occuper deux sites également probables aux sommets

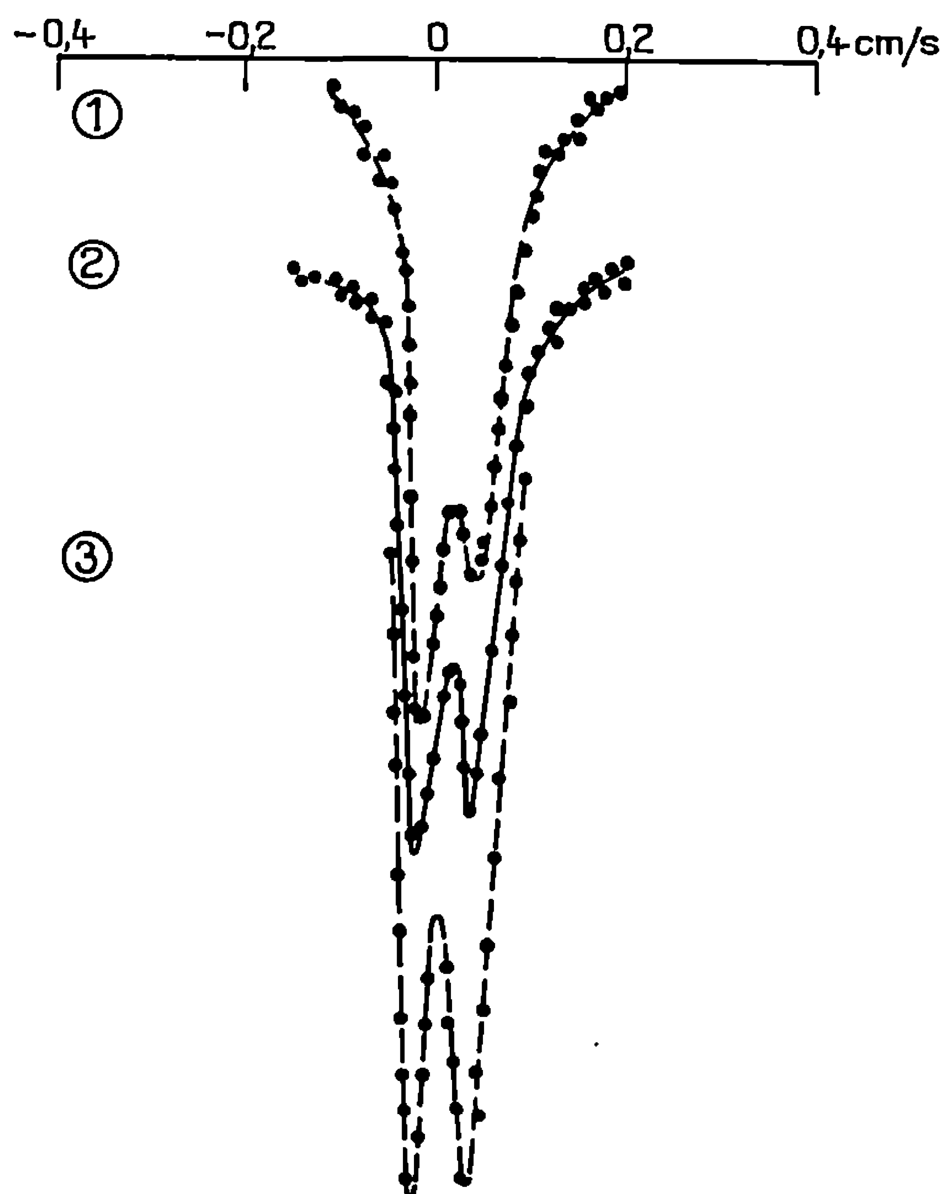


Fig. 1.

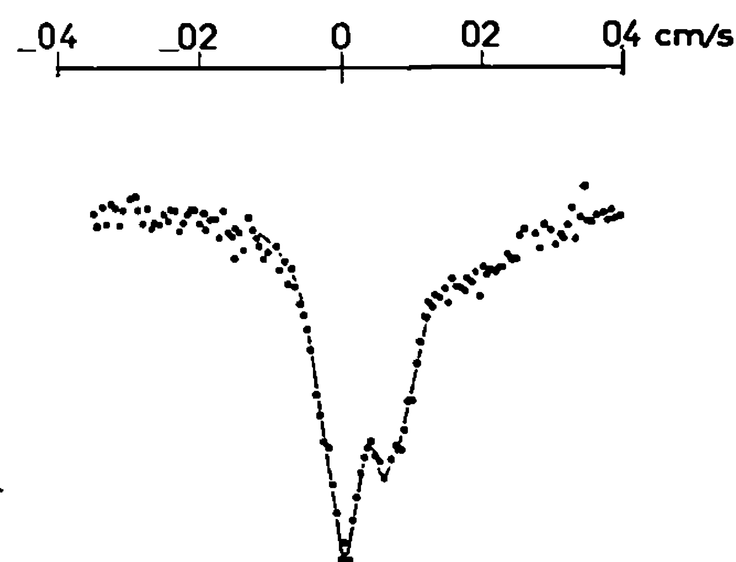


Fig. 3.

d'une bipyramide; ces sites ne diffèrent entre eux que par la direction du champ cristallin ([11]). Le passage d'une direction à l'autre du champ cristallin peut être caractérisé par un temps de relaxation τ. Pour de très faibles concentrations en fer ($x < 0{,}01$), il n'y a pas d'interaction spin-spin et τ reste grand devant le temps de précession de Larmor de Fe^{3+} : il existe alors un champ magnétique effectif au noyau et le spectre Mössbauer comporte six pics caractéristiques d'une levée de dégénérescence complète des niveaux nucléaires. Quand la concentration en impuretés de fer augmente, les interactions spin-spin croissent et τ diminue en moyenne pour chaque atome; lorsque τ devient de l'ordre du temps de précession de Larmor, ou plus petit, le champ magnétique au noyau fluctue assez rapidement pour s'annuler, ou presque, en moyenne dans le temps; il en résulte une énergie pratiquement unique pour les transi-

tions nucléaires $\langle 3/2, \pm 1/2 \rangle \rightarrow \langle 1/2, \pm 1/2 \rangle$ et deux énergies très voisines pour les transitions nucléaires $\langle 3/2, \pm 3/2 \rangle \rightarrow \langle 1/2, \pm 1/2 \rangle$. Le spectre Mössbauer affiche alors la dissymétrie, fonction de x, que nous avons signalée et qui diminue jusqu'à disparaître complètement quand τ devient inférieur à la période de Zeeman des transitions

$$\left\langle \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left\langle \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad [12],$$

Ainsi, les variations typiques de la dissymétrie H_1/H_2 (x), du déplacement isomère $\delta(x)$ et du dédoublement quadrupolaire $2\varepsilon(x)$ en fonction du taux de substitution en fer semblent pouvoir constituer un excellent étalonnage du spectromètre Mössbauer, permettant éventuellement

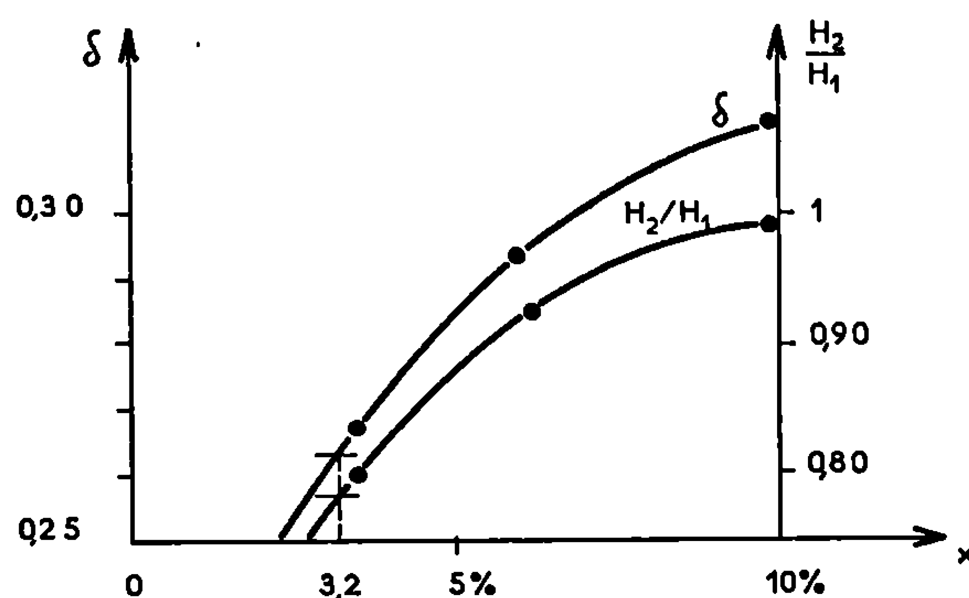


Fig. 2.

un triple dosage dans un corindon ferrifère inconnu. En fait, le dédoublement quadrupolaire dépend aussi beaucoup de l'état local de cristallisation et de la taille des particules : il est préférable de ne retenir que les variations $\delta(x)$ et $H_2/H_1(x)$ qui sont représentées par les courbes de la figure 2.

Nous avons utilisé cette méthode de dosage sélectif pour une alumine ferrifère obtenue par calcination d'une bauxite naturelle. Le spectre Mössbauer correspondant est tracé sur la figure 3 et l'analyse numérique en fournit les paramètres suivants :

$$\frac{H_2}{H_1} = 0,78; \qquad \delta = 0,263 \text{ mm/s}; \qquad 2\varepsilon = 0,526 \text{ mm/s}.$$

L'utilisation des courbes de la figure 2 permet alors d'en déduire :

$$x = 0,032 \pm 0,002 \quad \text{à partir de } \frac{H_2}{H_1}(x),$$

$$x = 0,032 \pm 0,001 \quad \text{à partir de } \delta(x).$$

La valeur élevée de l'effet quadrupolaire, incompatible avec le taux de substitution voisin de 0,03, indique un abaissement local des symétries qui n'a rien de surprenant pour un produit naturel mal cristallisé. Notons

que l'analyse pondérale de la bauxite correspond à 86,3 % de Al_2O_3 et 4,7 % de Fe_2O_3; en admettant que tout le fer et tout l'aluminium sont engagés dans un oxyde mixte, on trouve une valeur $x = 0{,}033$ en bon accord avec les résultats du « dosage Mössbauer ».

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) G. Chaudron et H. Forestier, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1264.
(2) Ramdhor, *Sonderdruck Feldtchr. Bergak.*, 1925, p. 307.
(3) Janot, Chabanel et Herzog, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 91, 1968, p. 166.
(4) Warnach, *Thèse*, Mayence, 1964.
(5) Wefers, *Erz. Metall.*, 1, 1967, p. 13 et 2, 1967, p. 71.
(6) Agrell et Langley, *Proc. Roy. Irish Acad.*, 59 B, 1958, p. 93.
(7) Filonenko, *Dokl. Acad. Se. U. R. S. S.*, 48, 1945, p. 430.
(8) Hasegawa, *J. Jap. Assoc. Min. Pelr. et Éc. Géol.*, 39, 1955, p. 20.
(9) Poirson, *Thèse*, Nancy, 1967.
(10) Bhide et Dates, *Phys. Rev.*, 172, nº 2, 1968, p. 345.
(11) Kornienko et Prokhorov, *J. E. T. P.*, 13, 1961, p. 1120.
(12) Blume, *Phys. Rev. Lett.*, 14, nº 4, 1965, p. 96.

(*Laboratoire de Physique du Solide
et Laboratoire des Réfractaires,
E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude générale de phases* M_xNbSe_2 (M *élément de transition de la première période*). Note (*) de MM. **Alain Meerschaut**, **Michel Spiesser** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude générale de phase M_xNbSe_2 ($0 < x < 1$ et M élément de transition de la première période) met en évidence l'occupation par l'élément M de sites vacants de la structure d'accueil. Pour $x = 0,33$ et $x = 0,50$ deux types d'ordre se manifestent. $Cr_{0,50}NbSe_2$, $Fe_{0,50}NbSe_2$ sont des surstructures $2a'$, c', $Fe_{0,33}NbSe_2$ est une surstructure $a'\sqrt{3}$, c' si on désigne par a' et c' les paramètres de $NbSe_2$ forme 2*s*.

Selte et Kjekshus (1) signalent l'existence pour $NbSe_2$ d'une plage de composition s'étendant de Nb_1Se_2 à $Nb_{1,20}Se_2$, traduisant l'occupation par le niobium de sites de coordinence 6 (octaèdre régulier) inoccupés dans Nb Se_2.

L'étude de systèmes M_xNbSe_2 (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) fait apparaître dans chaque cas des phases centrées sur les compositions particulières $M_{0,33}NbSe_2$ et $M_{0,50}NbSe_2$.

Les échantillons sont obtenus par interaction directe entre l'élément de transition et le séléniure $NbSe_2$ forme 2 *s*.

A cette fin, des quantités soigneusement pesées du métal M pulvérulent très pur et de $NbSe_2$, ont été finement mélangées et soumises à plusieurs cycles de chauffage de 5 jours chacun, à 900°C en tubes scellés de silice. Chaque période de chauffe est précédée d'une agitation prolongée des tubes, lesquels sont par ailleurs revêtus à l'intérieur d'un mince film de carbone. Les produits de réaction sont dans tous les cas noirs. Les spectres X ne présentent aucune raie attribuable au métal M. Ils ne laissent aucun doute sur l'isotypie des phases de la série $M_{0,33}$ entre elles et sur celle des phases de la série $M_{0,50}$ entre elles.

En opérant des recuits prolongés, sous pression d'iode, nous avons pu obtenir, à ce jour, des monocristaux pour trois compositions : $Cr_{0,50}NbSe_2$, $Fe_{0,50}NbSe_2$ et $Fe_{0,33}NbSe_2$. Ces cristaux ont été soumis à une étude structurale.

Les spectres de von Laue par transmission établissent la symétrie hexagonale de $Cr_{0,50}NbSe_2$. Les valeurs de paramètres a et c déduites des diagrammes de Bragg et de Weissenberg et affinées après indexation des spectres de poudre sont alors

$$a = 6,908 \pm 0,001 \text{ Å}, \qquad c = 12,631 \pm 0,001 \text{ Å}.$$

$Cr_{0,50}NbSe_2$ apparaît comme une surstructure $2a'$, c' si l'on désigne par a' et c' les paramètres de $NbSe_2$ ($a' = 3,445$ Å, $c' = 12,55$ Å). La densité

$Cr_{0,50}NbSe_2$.

d_{mes}.	d_{calc}.	*h k l*.	I.	d_{mes}.	d_{calc}.	*h k l*.	I.
6,245.....	6,315	0 0 2	F	1,598.....	1,598	2 2 3	ttf
3,420.....	3,443	1 0 3	ttf	1,577.....	1,579	0 0 8	TF
3,143.....	3,158	0 0 4	M		1,545	2 0 7	
2,979.....	2,992	2 0 0	ttf	1,544.....	1,541	1 2 6	F+
2,900.....	2,912	2 0 1	M+		1,544	1 3 3	
2,774.....	2,793	1 0 4	ttf	1,516.....	1,515	2 2 4	ttf
2,698.....	2,704	2 0 2	M+	1,485.....	1,486	4 0 1	f
2,433.....	2,439	2 0 3	MF	1,455.....	1,456	4 0 2	f
2,307.....	2,327	1 0 5	ttf	1,410.....	1,410	4 0 3	f
2,220.....	2,226	1 2 1	ttf	1,396.....	1,396	2 0 8	f
2,167.....	2,172	2 0 4	TF	1,352.....	1,352	4 0 4	M
2,133.....	2,129	1 2 2	tf	1,336.....	1,335	2 2 6	M
2,100.....	2,105	0 0 6	F+	1,286.....	1,287	4 0 5	tf
1,984.....	1,986	1 0 6	ttf	1,271.....	1,271	2 0 9	tf
1,927.....	1,930	2 0 5	M	1,219.....	1,219	4 0 6	ttf
	1,722	2 0 6		1,165.....	1,165	2 2 8	TF
1,724.....	1,727	1 0 7	F		1,164	2 0 10	
	1,727	2 2 0		1,153.....	1,153	4 0 7	f
1,664.....	1,666	2 2 2	f	1,127.....	1,127	1 0 11	f

mesurée [2] $d = 6{,}957$, implique la présence de huit motifs $Cr_{0,50}NbSe_2$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 7{,}042$). L'indexation des différentes taches (tableau) permet de relever les conditions d'existence suivantes : $hkil$, pas de conditions; $hh2\bar{h}l : l = 2n$; $h\bar{h}0l$, pas de conditions. Les groupes d'espace possibles sont $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$, $P6_3/mmc$. La symétrie de Laue déduite de diagrammes effectués selon 0001 (6 mm), $11\bar{2}0$ (2 mm), est $6/mmm$. Le seul groupe d'espace possible est alors $P\,6_3/mmc$.

Pour déterminer la position des atomes, nous avons conjugué une étude géométrique à une étude comparative des intensités observées et des intensités calculées. En tenant compte de l'ordre $2a'$, c' dérivé directement de la structure d'accueil dont par ailleurs la conservation des périodes selon a et c indique la rigidité, les positions atomiques sont les suivantes : 4 Cr en 2 *a* (0, 0, 0 et 0, 0, 1/2) et 2 *c* (1/3, 2/3, 1/4 et 2/3, 1/3, 3/4); 8 Nb en 2 *b* (0, 0, 1/4, 0, 0, 3/4) et 6 *h* (avec $x = 1/2$); 16 Se en 12 *k* (avec $x = 1/6$ et $z = 1/8$) et 4 *f* (avec $z = 5/8$). Le coefficient de reliabilité est alors égal à 0,06.

La figure 1 donne une coupe de la structure selon le plan diagonal $11\bar{2}0$ cependant que la figure 2 reproduit une coupe horizontale par un plan de cote $z = 1/2$.

$Fe_{0,50}NbSe_2$ est également une surstructure $2a'$, c'. Les paramètres valent $a = 6{,}91 \pm 0{,}01$ Å, $c = 12{,}63 \pm 0{,}01$ Å. L'étude structurale actuel-

lement en cours, à partir cette fois des sommations de Patterson sur diagrammes de Weissenberg intégrés, ne laisse aucun doute sur l'analogie avec les résultats obtenus pour $Cr_{0,50}NbSe_2$.

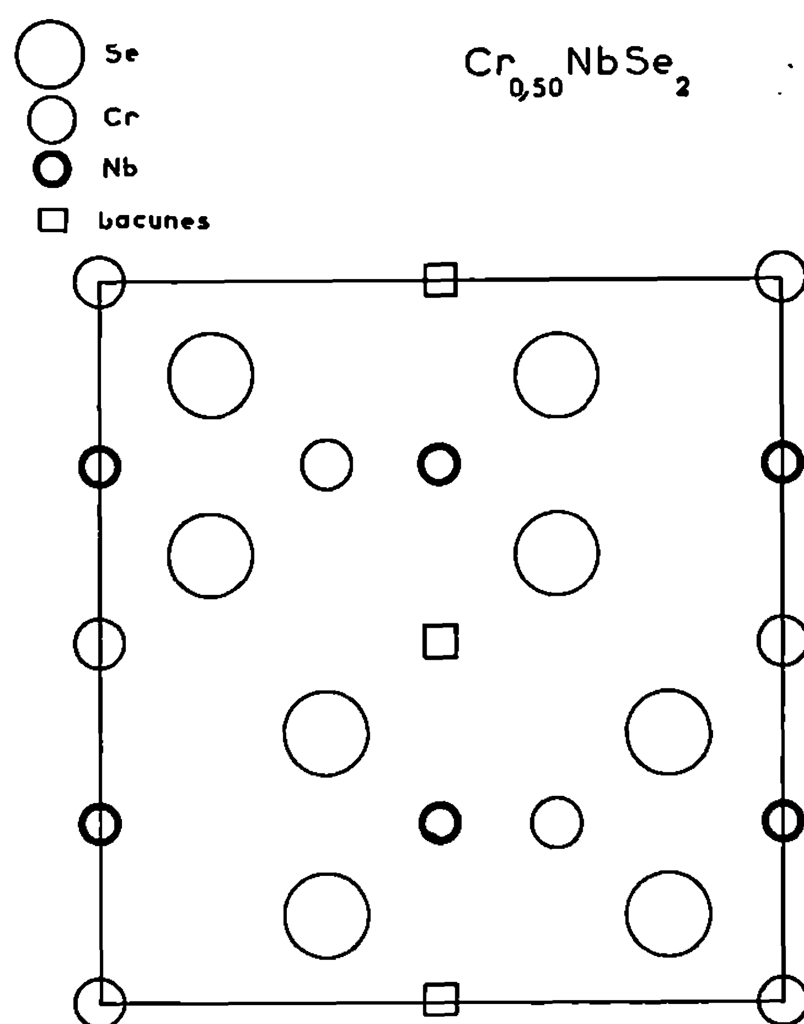


Fig. 1. — Plan diagonal 1 1 $\bar{2}$ 0.

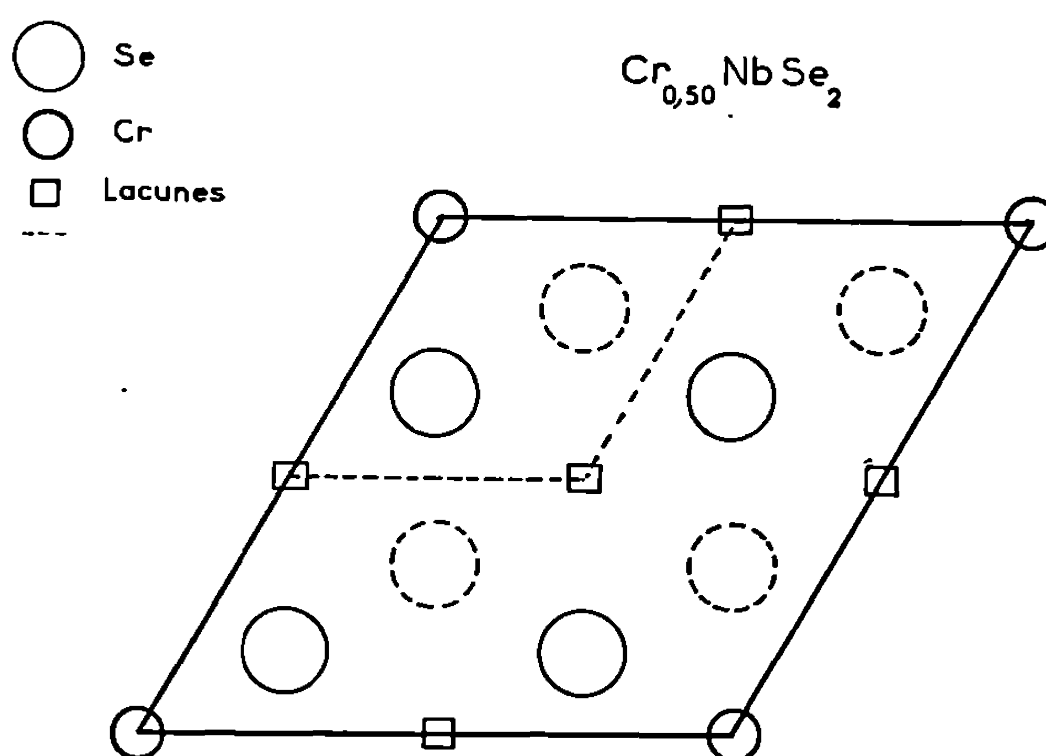


Fig. 2. — Plan de cote Z = 1/2.

$Fe_{0,33}NbSe_2$ présente un type d'ordre différent : il s'agit d'une surstructure $a'\sqrt{3}$, c'. Les paramètres ont en effet pour valeurs :

$$a = 5{,}958\ \text{Å} \pm 0{,}001 \quad \text{et} \quad c = 12{,}71\ \text{Å} \pm 0{,}001.$$

Lors de l'étude de phases $M_{0,33}NbS_2$, Van den Berg [3] a récemment établi l'existence du même type d'ordre $a'\sqrt{3}$, c'.

L'ensemble des résultats concernant toutes les phases $M_{0,30}$ et $M_{0,33}$ et le détail des déterminations structurales, fera l'objet d'un prochain mémoire.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) Karl Selte et Arne Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 697-706.
(2) P. Hagenmuller, M. Pouchard et L. Rabardel, Brevet C.N.R.S., 1965.
(3) Van den Berg et Cossee, *Inorg. Chim. Acta*, 6, 1968, p. 22.

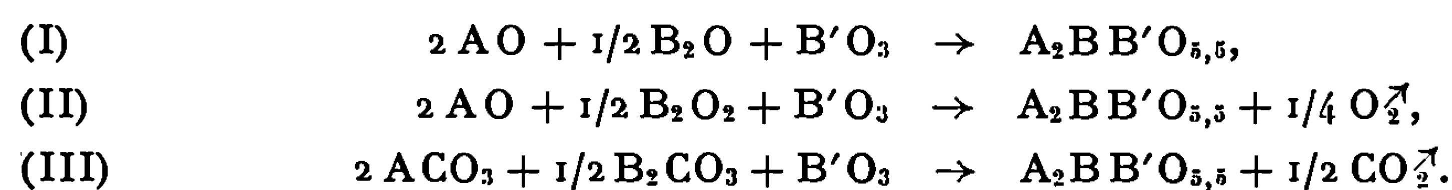
(*Laboratoire de Chimie minérale A,*
Faculté des Sciences,
B.P. nº 1044, 44-*Nantes, Loire-Atlantique*
et *Laboratoires de Recherche*
de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers,
S.E.A.R.A.,
24, *rue Fonteneau,*
49-*Angers, Maine-et-Loire.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelles pérovskites lacunaires contenant du molybdène et du tungstène.* Note (*) de MM. **René Sabatier**, **Marc Wathle**, **Gilbert Baud**, et **J.-Pierre Besse**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation d'une série de composés de formule $A_2^{II}B^{I}B'^{VI}O_{5,5}$ (A^{II} = Sr, Ba, B^{I} = Li, Na, B'^{VI} = Mo, W) de type pérovskite, maille octuple ordonnée.
Conditions d'obtention, par diverses réactions dans l'état solide, paramètres de maille.

Dans le cadre d'une étude générale des composés oxygénés et oxyfluorés, à structure pérovskite, contenant un métal hexa, penta ou tétravalent [([1]), ([2])], nous avons été amenés à étudier les composés du type $A_2^{II}B^{I}B'^{VI}O_{5,5}$ (A^{II} = Sr, Ba, B^{I} = Li, Na, B'^{VI} = Mo, W). Peu de données bibliographiques concernent des pérovskites à lacunes anioniques ; à notre connaissance seuls quatre composés ont été signalés : $Ba_2InUO_{5,5}$ ([3]), $Ba_3TaO_{5,5}$, $Sr_3TaO_{5,5}$ ([4]) et $Ba_2FeMoO_{5,5}$ ([5]).

Nous avons préparé ces composés par réaction dans l'état solide suivant les schémas réactionnels :



(I) $2\,AO + 1/2\,B_2O + B'O_3 \rightarrow A_2BB'O_{5,5}$,

(II) $2\,AO + 1/2\,B_2O_2 + B'O_3 \rightarrow A_2BB'O_{5,5} + 1/4\,O_2\nearrow$,

(III) $2\,ACO_3 + 1/2\,B_2CO_3 + B'O_3 \rightarrow A_2BB'O_{5,5} + 1/2\,CO_2\nearrow$.

Les températures et durées de chauffe sont les suivantes :
— 500°C et 15 mn pour les réactions (I) et (II) ;
— 700°C et 3 h pour la réaction (III).

Dans tous les cas un recuit à 700°C pendant 1 h est nécessaire pour obtenir des produits exempts d'impuretés. Ces différentes réactions effectuées, soit en ampoule scellée sous vide [réaction (I)], soit à l'air [réactions (II) et (III)] conduisent aux mêmes composés, de couleur blanc jaune, sans aucune variation du paramètre de maille. Par contre, la réaction (III) réalisée sous vide dynamique conduit à des composés de couleur bleue ; on peut penser que ce phénomène est dû à un début de décomposition du trioxyde avant réaction, se traduisant par l'apparition d'une petite quantité de molybdène ou de tungstène au degré d'oxydation V. S'il en est ainsi, les produits bleus seraient plus déficitaires en oxygène que les produits blancs. Une légère variation du paramètre de maille accompagne ce phénomène.

Les diffractogrammes X de tous ces composés sont semblables. Ils sont caractéristiques d'une phase pérovskite à maille octuple ordonnée (groupe spatial $Fm3m$, $Z = 4$). Nous donnons dans le tableau I les distances interréticulaires observées et calculées pour le composé $Sr_2LiMoO_{5,5}$.

Le tableau II indique pour chaque composé, le paramètre de maille et le facteur de tolérance de Goldschmidt, *t*. Le composé $Sr_2NaMoO_{5,5}$ n'a pu être préparé. De plus, nous avons essayé d'introduire d'autres cations, aussi bien dans les sites octaédriques (Cu^I, Ag^I) que dans les sites de coordinence 12(Ca, Pb). Tous ces essais se sont révélés négatifs. Il semble

TABLEAU I.

$Sr_2LiMoO_{5,5}$.

h k l.	d_{obs}(Å).	d_{calc}(Å).	I_{obs}.
1 1 1	4,59	4,58	26,5
2 0 0	3,966	3,967	3
2 2 0	2,806	2,805	100
3 1 1	2,393	2,393	12
2 2 2	2,291	2,291	14
4 0 0	1,984	1,984	40
3 3 1	1,820	1,820	5
4 2 0	1,774	1,774	1
4 2 2	1,622	1,619	43
5 1 1 / 3 3 3	1,527	1,527	4
4 4 0	1,403	1,403	19
5 3 1	1,342	1,341	4
6 2 0	1,255	1,255	12
5 3 3	1,210	1,210	1
6 2 2	1,196	1,196	1
4 4 4	1,145	1,145	5
5 5 1 / 7 1 1	1,1117	1,1111	1,5
6 4 2	1,0607	1,0607	1,2
5 5 3 / 7 3 1	1,0331	1,0331	1
8 2 2 / 6 6 0	0,9346	0,9351	5
8 4 0	0,8872	0,8871	5

donc que le facteur de tolérance de Goldschmidt qui détermine théoriquement le domaine d'existence des pérovskites oxygénées, ne suffise pas à expliquer tous nos résultats.

TABLEAU II.

Composés.	*a*(Å).	*t*.
$Sr_2LiMoO_{5,5}$	7,935 ± 0,003	0,978
$Sr_2LiWO_{5,5}$	7,936 ± 0,002	0,970
$Sr_2NaMoO_{5,5}$	Non préparé	0,921
$Sr_2NaWO_{5,5}$	8,164 ± 0,003	0,920
$Ba_2LiMoO_{5,5}$	8,187 ± 0,003	1,018
$Ba_2LiWO_{5,5}$	8,192 ± 0,003	1,010
$Ba_2NaMoO_{5,5}$	8,330 ± 0,004	0,958
$Ba_2NaWO_{5,5}$	8,325 ± 0,002	0,950

Nous poursuivons actuellement ce travail dans le triple but :

— de préparer d'autres composés de ce type, contenant en particulier de l'uranium et du tellure au degré d'oxydation VI;

— d'étudier leurs propriétés électriques, l'existence de lacunes anioniques pouvant augmenter la conductibilité ionique;

— de vérifier par des études chimiques, magnétiques et électriques l'hypothèse avancée quant à la nature des produits bleus obtenus par la réaction (III) effectuée sous vide dynamique.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) G. BAUD et M. CAPESTAN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 314.
(2) G. BAUD et M. CAPESTAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1969, p. 1872.
(3) A. W. SLEIGHT et R. WARD, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 79.
(4) L. BRIXNER, *J. Amer. chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3214.
(5) F. K. PATTERSON, C. W. MOELLER et R. WARD, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 196.

(*Service de Chimie minérale,*
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Analogie de l'ion* Sn^{2+} *avec les ions* Ba^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+} *dans quelques sulfates doubles du type palmiérite.* Note (*) de Mlle **Denyse Blaize**, MM. **François Pétillon** et **Jacques-Émile Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux sulfates rhomboédriques, du type palmiérite, ont été mis en évidence. Les diagrammes des poudres indexés dans le système hexagonal sont $a = 5{,}49$ Å, $c = 20{,}80$ Å pour $K_2Sn(SO_4)_2$; $a = 5{,}56$ Å, $c = 22{,}05$ Å pour $Tl_2Sn(SO_4)_2$.

Les composés de l'étain (II) ont rarement fait l'objet de comparaisons avec les éléments de degré d'oxydation (II) de rayons ioniques voisins. En réalité la valeur du rayon ionique de l'étain n'a été que peu signalé; les tableaux de G. Goldschmidt ([1]) et de L. Pauling ([2]) ne le mentionnent pas. Par contre, A. F. Kapustinskii ([3]) en donne une valeur de 1,04 Å et L. H. Ahrens ([4]) de 0,93 Å, calculée en tenant compte du potentiel d'ionisation, c'est-à-dire une valeur proche de celle de l'ion Na^{+}.

De même, si l'on compare les produits obtenus à partir des trois éléments, germanium, étain et plomb de la même colonne de la classification périodique, on s'aperçoit que les composés de l'ion Ge^{2+} sont rares, ceux de l'ion Sn^{2+} sont plus nombreux, mais en nombre bien moindre que ceux de l'ion Pb^{2+}. Ceci s'explique facilement si l'on tient compte des potentiels d'oxydoréduction.

L'ion Pb^{2+} est comparable aux ions Ba^{2+}, Sr^{2+} dans les carbonates, les sulfates et les oxydes doubles du tungstène et du molybdène par exemple. Le but de ce travail a été de trouver quelques composés de l'étain (II) qui pourraient être comparés à ces derniers ions. Notre choix s'est porté sur les composés du type palmiérite. Quelques composés de ce type sont de formule :

(*a*) $M^{I}_{3}(M^{V}O_4)_2$: $M^{V} = P, Mn, V, \ldots;$

(*b*) $M^{I}_{2}M^{II}(M^{VI}O_4)_2$: $M_{VI} = S, Se, Cr, \ldots;$

(*c*) $M^{I}_{3}(M^{VII}O_4)(M^{VI}O_4)$: $M^{VII} = Mn$, $M^{VI} = Cr$.

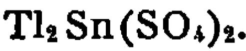
Ces sels cristallisent dans le système rhomboédrique de groupe spatial $R\bar{3}m$ avec un groupement par maille.

Nous avons opté pour le cas (*b*), avec $M^{VI} = S$. Nous ne pouvions pas choisir les composés analogues dans la série des chromates; en effet, l'étain (II) réduit le chrome (VI) (jaune) à l'état de chrome (III) (vert). La méthode de préparation est à peu près identique à celle signalée dans d'autres publications [([5]) à ([8])]. Nous mélangeons le sulfate d'étain (II) et les sulfates $M^{I}_{2}SO_4$ (K, NH_4, Tl) selon les proportions stœchiométriques, et après avoir ajouté une quantité minimale d'eau, nous agitons les deux solides pendant 2 ou 3 jours. Le sulfate double obtenu, très peu soluble dans l'eau, est filtré sur verre fritté puis séché sur assiette poreuse.

Deux composés du type palmiérite ont pu être mis ainsi en évidence avec les ions $M^+ = K^+$, Tl^+. Un sel de potassium de même formule a déjà été signalé par M. C. Marignac ([5]); jusqu'à présent les expériences analogues effectuées avec l'ion ammonium ont donné des composés amorphes. L'analyse quantitative ainsi que l'analyse radiocristallographique mettent en évidence à côté du sulfate double obtenu, la présence d'un léger excès de sulfate alcalin. Plusieurs séries de dosages de l'ion Sn (II) par une solution d'iodate de potassium 0,1 N montrent toujours ce défaut d'étain dû à la présence de l'alcalin en excès. Ces impuretés sont dues, soit à l'hydrolyse, soit au fait que l'équilibre n'est pas atteint.

L'étude radiocristallographique a été effectuée à l'aide d'une chambre de Debye-Scherrer, associée à un monochromateur sélectionnant la longueur d'onde $\lambda = 1{,}5418$ Å du rayonnement produit par une anticathode de cuivre. Les paramètres des sulfates doubles obtenus ont été affinés en utilisant la méthode des moindres carrés. Dans les tableaux I et II nous avons rassemblé les valeurs des distances réticulaires des deux sels et l'indexation dans un système hexagonal.

Tableau I.


$Tl_2Sn(SO_4)_2$.

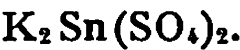
$a = 5{,}56 \pm 0{,}02$; $c = 22{,}05 \pm 0{,}08$.

h k l.	$d_{calc.}$	$d_{mes.}$	I.
0 1 5	3,25	3,24	F
1 1 0	2,780	2,773	F
0 0 9	2,450	2,445	f
2 0 2	2,352	2,351	Mf
2 0 4	2,206	2,212	Mf
2 0 5	2,113	2,106	M
1 0 10	2,005	2,003	Mf
2 0 7	1,913	1,913	f
1 1 9	1,838	1,836	MF
1 2 5	1,682	1,685	f
2 0 10	1,626	1,627	f
3 0 0	1,605	1,605	f
0 0 15	1,470	1,474	f
2 1 10	1,404	1,409	f
2 2 0	1,390	1,395	f
3 0 9	1,343	1,343	f
1 1 15	1,300	1,302	M
3 1 5	1,278	1,276	M

La littérature signale un certain nombre de données sur les ions Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} existant dans les composés tels $(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$, $Ba_3(PO_4)_3$. Nous pouvons ainsi proposer une comparaison avec l'ion stanneux quant à l'environnement et aux dimensions de la maille cristalline.

D'une part, dans le composé $(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$, l'atome de plomb est entouré par douze atomes d'oxygène dont six distants de 2,21 Å, six autres plus éloignés à 3,23 Å, quant aux ions ammonium ils possèdent

TABLEAU II.



$K_2Sn(SO_4)_2$.

$a = 5{,}49 \pm 0{,}02$; $c = 20{,}80 \pm 0{,}09$.

h k l.	$d_{calc.}$	$d_{mes.}$	I.
1 0 1	4,63	4,58	tf
1 0 2	4,33	4,28	Mf
1 0 5	3,132	3,130	tF
1 1 0	2,745	2,744	F
1 1 3	2,552	2,553	M
2 0 2	2,318	2,315	tf
0 0 9	2,311		
2 0 4	2,162	2,162	Mf
2 0 5	2,064	2,074	Mf
1 0 10	1,906	1,917	Mf
1 1 9	1,768	1,769	f
1 2 5	1,650	1,657	Mf
3 0 0	1,584	1,579	f
3 0 3	1,545	1,552	f
0 0 15	1,386	1,384	Mf
2 2 0	1,372	1,375	Mf

un environnement de dix atomes d'oxygène distants de 2,73 Å et 3,09 Å. Par ailleurs, le composé $Ba_3(PO_4)_3$ a l'un de ses ions Ba^{++} entouré par douze atomes d'oxygène dont six distants de 2,80 Å. Dans notre cas, l'environnement des atomes d'étain serait probablement constitué par dix ou douze atomes d'oxygène. D'autre part, les travaux antérieurs [(6), (7), (10)] (*voir* tableau III) permettent de conclure à l'analogie avec d'autres sels $M^I_2M^I(SO_4)_2$ du type palmiérite.

TABLEAU III.

M^I_2, M^{II}.	K_2, Sr.	K_2, Pb.	Rb_2, Pb.	Tl_2, Sr.	Tl_2, Pb.	Rb_2, Sr.
a (Å)	5,44	5,48	5,57	5,57	5,54	5,55
c (Å)	20,76	20,78	21,57	22,07	22,07	21,57

Nous pensons ainsi avoir mis en évidence pour la première fois des sulfates du type palmiérite avec l'ion Sn^{2+}. Jusqu'à présent il n'en avait pas été isolé avec des ions dont le rayon ionique est généralement faible. Cependant signalons qu'à l'état naturel des quantités minimes de sodium ont pu être dosées à côté du potassium montrant que les ions sodium peuvent remplacer les ions potassium en petites proportions dans la palmiérite naturelle (11).

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) G. GOLDSCHMIDT, *Trans. Faraday Soc.*, 25, 1929, p. 253.

(2) L. PAULING, *Proc. Roy. Soc.*, A, 114, 1927, p. 181.

(3) A. F. KAPUSTINSKII, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 14, 1941, p. 469 et *Dokl. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 32, 1941, p. 59.

(4) L. H. AHRENS, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.

(5) M. M. BARRE, *Ann. Chem. Phys.*, 24, 1911, p. 145.

(6) A. Bellanca, *Peridico Mineralog. Roma*, 11, 1940, p. 163.
(7) H. Schwarz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 41, 1966, p. 344.
(8) D. Blaize, *D. E. S. Chimie minérale*, Brest, 1967.
(9) M. C. Marignac, *Ann. Mines*, 5, 1857, p. 22.
(10) C. K. Møller, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 81.
(11) C. Palache, M. Berman et C. Frondel, *Dana's system of mineralogy*, 2e volume, J. Wiley, New-York, 7e éd., 1963.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Université de Brest,
Faculté des Sciences,
avenue Le Gorgeu, 29 N-*Brest, Finistère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* PbF_2-FeF_3. Note (*) de M. **Jean Ravez** et Mlle **Monique Duale**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude du système PbF_2-FeF_3 a permis de mettre en évidence trois phases nouvelles : une phase α qui dérive de $PbF_2\beta$, une phase β de formule $(Pb_{1-x}Fe_x)F_{2+x}$ $(0{,}26 \leq x \leq 0{,}27)$ dont le réseau correspond à une distorsion orthorhombique d'une maille fluorine et $Pb_3(FeF_6)_2$, quadratique et isotype de $Ba_3(FeF_6)_2$.

L'étude du système PbF_2-VF_3 avait permis de mettre en évidence trois phases nouvelles : une phase α dérivant de $PbF_2\beta$, une phase β dont le réseau correspondait à une distorsion orthorhombique d'une maille fluorine et $PbVF_5$. Nous l'avons étendue en remplaçant le vanadium + III par le fer + III (1).

Les réactions de préparation sont effectuées en tube scellé d'or à 500°C. Les produits obtenus ont été soumis à des recuits de 48 h suivis de trempes à des températures comprises entre 450 et 700°C. A ces températures

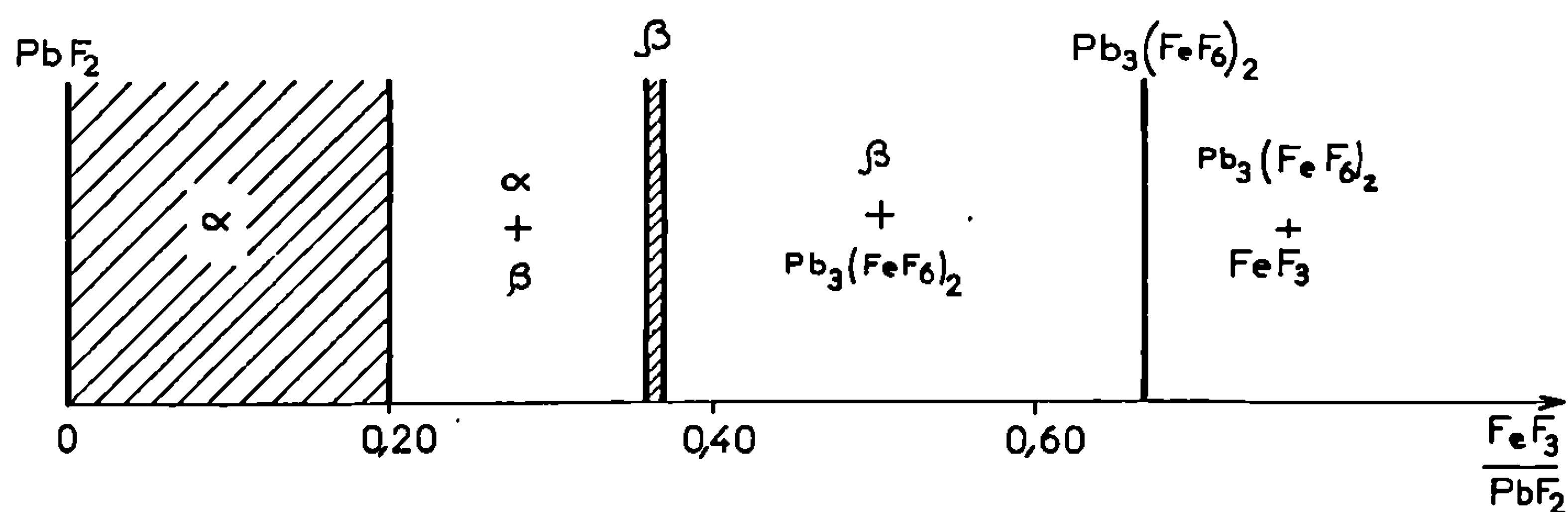


Fig. 1. — Le système PbF_2-FeF_3 à 500°C.

c'est la variété haute température β de PbF_2, de type fluorine, qui est stable; la transformation irréversible $PbF_2\alpha \rightarrow PbF_2\beta$ se situe en effet à 350°C (2).

L'étude radiocristallographique du système PbF_2-FeF_3 a permis de mettre en évidence trois phases nouvelles : une phase α dérivant de $PbF_2\beta$, dont les limites d'existence correspondent à 500°C à $0 \leq FeF_3/PbF_2 < 0{,}20$, une phase β possédant un très petit domaine d'existence :

$$0{,}36 \leq \frac{FeF_3}{PbF_2} \leq 0{,}37 \quad (\text{à } 500°C)$$

et $Pb_3(FeF_6)_2$ (*fig.* 1).

1. La phase α. — L'action de faibles quantités de FeF_3 sur $PbF_2\beta$ n'en modifie pas la structure. Le paramètre de la phase cubique varie linéairement avec la composition jusqu'à la valeur limite $a = 5{,}840 \pm 0{,}005$ Å

obtenue à 500°C pour $FeF_3/PbF_2 = 0,20 \pm 0,03$ (*fig.* 2). Au-delà de cette valeur, α coexiste avec β.

L'ion trivalent se substitue à l'ion divalent, le fluor se plaçant dans les lacunes de la maille fluorine :



$$Pb^{2+} + \square \rightarrow Fe^{3+} + F^-.$$

La phase α répond donc à la formule structurale $(Pb_{1-x}Fe_x)F_{2+x}$ $(0 \leq x \leq 0,17)$.

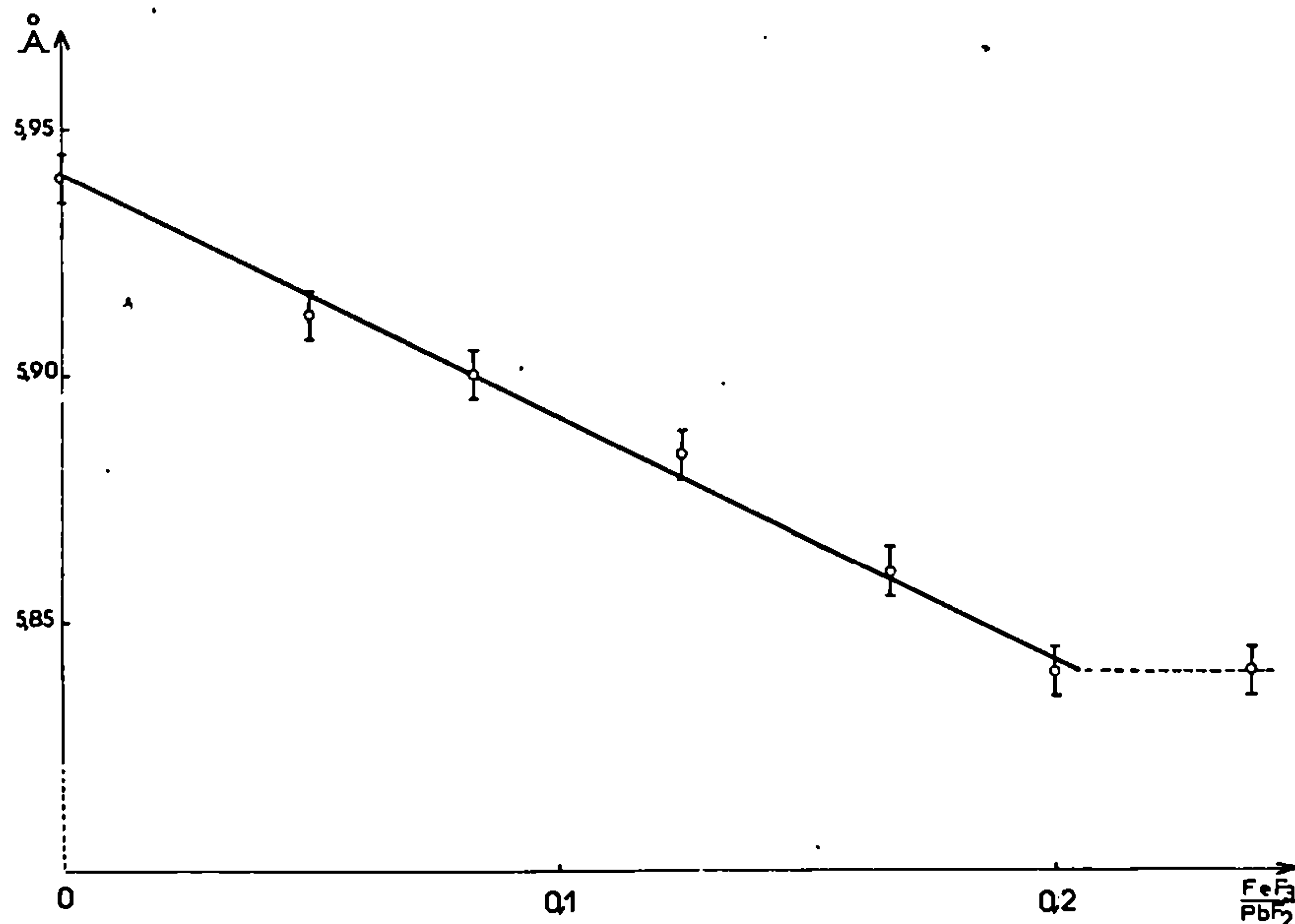


Fig. 2.

2. La phase β. — La phase β possède un très petit domaine d'existence pour un rapport molaire $0,36 \leq FeF_3/PbF_2 \leq 0,37$. La figure 3 permet de comparer les spectres de β et de PbF_2. Nous constatons que la phase β possède une structure orthorhombique correspondant à une distorsion du réseau cubique de la fluorine, identique à celle de $(Pb_{1-x}V_x)F_{2+x}\beta$.

Les paramètres sont les suivants : $a = 5,98 \pm 0,01$ Å; $b = 5,72 \pm 0,01$ Å; $c = 5,576 \pm 0,005$ Å. Aucune variation de paramètres n'a pu être observée en fonction de la composition qui varie peu. Le volume de la maille élémentaire de β ($v = 190,7 \pm 0,7$ Å^3) est légèrement inférieur à celui de la phase α limite $(Pb_{0,83}Fe_{0,17})F_{2,17}$ ($v = 199,2 \pm 0,3$ Å^3).

La phase β peut se formuler $(Pb_{1-x}Fe_x)F_{2+x}$ $(0,26 \leq x \leq 0,27)$. La densité mesurée pour $x = 0,27$ ($d_{exp} = 7,21 \pm 0,06$) impose quatre motifs formulaires par maille ($d_{calc} = 7,298$), résultat analogue à celui de la fluorine. Cette phase fond à 543 ± 10°C.

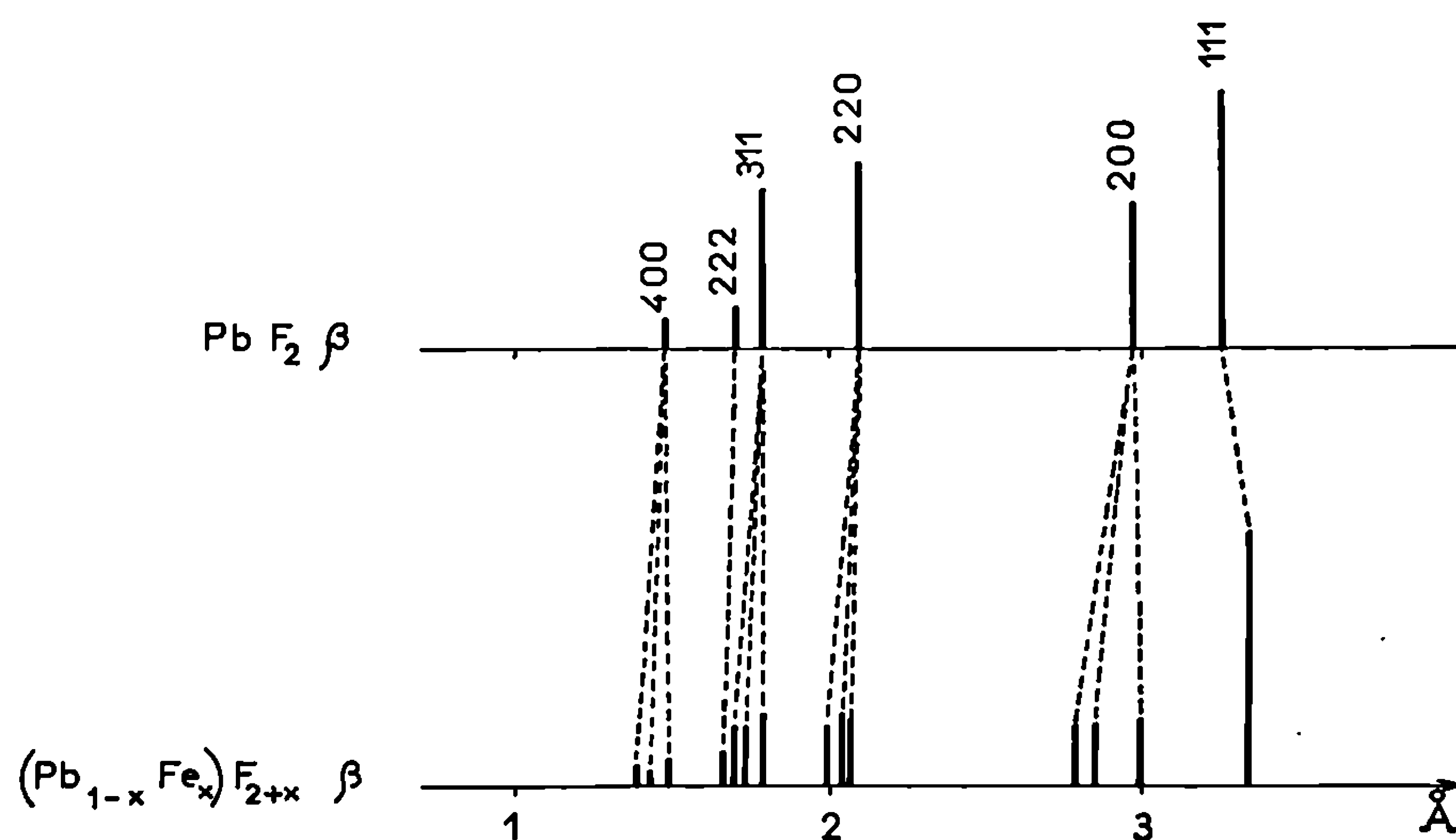


Fig. 3.

3. La phase $Pb_3(FeF_6)_2$. — La température de fusion a été déterminée par A. T. D. : $F_{Pb_3(FeF_6)_2} = 569 \pm 8^oC$. Le spectre Debye-Scherrer a pu être indexé dans le système quadratique par isotypie avec $Ba_3(FeF_6)_2$ avec les paramètres : $a = 14{,}449 \pm 0{,}008$ Å; $c = 7{,}441 \pm 0{,}005$ Å ([3]).

La règle d'existence ($h + k + l = 2n$) est identique à celle de $Ba_3(FeF_6)_2$; elle implique l'un des trois groupes spatiaux : I 4, C_4^5; I $\bar{4}$, S_4^2 ou I $4/m$, C_{4h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 6{,}18 \pm 0{,}05$) impose six motifs $Pb_3(FeF_6)_2$ par maille ($d_{calc} = 6{,}167$) ([4]).

(*) Séance du 5 janvier 1970.

([1]) J. Ravez et D. Dumora, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 235.

([2]) J. Ravez, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1966, p. 240.

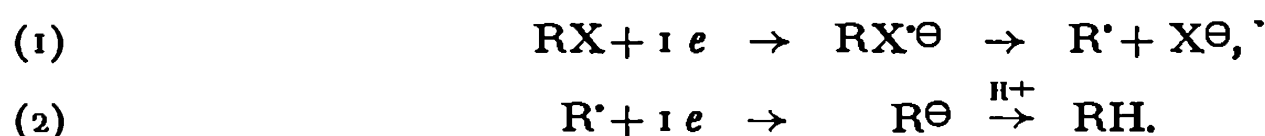
([3]) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1967, p. 1325.

([4]) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Électroréduction particulière, sur électrode de mercure, des dérivés bromés α-alléniques et α-acétyléniques aliphatiques.* Note (*) de MM. **Jacques Simonet**, **Henri Doupeux** et Mlle **Danièle Bretelle**, présentée par M. Georges Champetier.

Les données bibliographiques concernant la réduction polarographique des dérivés halogénés organiques [(1), (2), (3)] permettent généralement de proposer un processus biélectronique selon les réactions



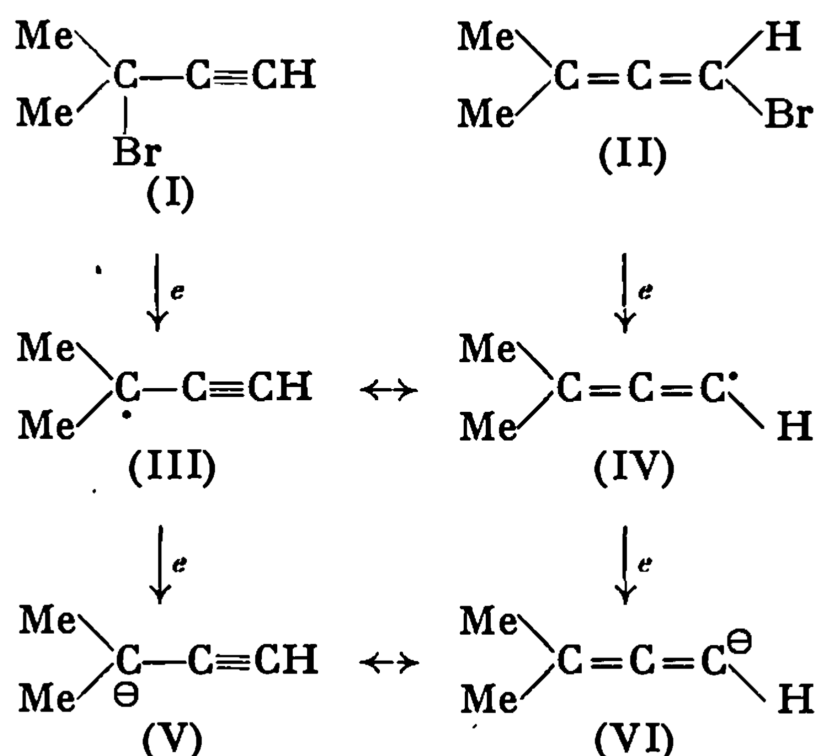
(1) $RX + 1e \rightarrow RX^{\cdot\ominus} \rightarrow R^{\cdot} + X^{\ominus}$,

(2) $R^{\cdot} + 1e \rightarrow R^{\ominus} \xrightarrow{H^{+}} RH$.

La vague à 2 F fréquemment observée (correspondant dans ce cas au mécanisme SN_2 initial), traduit une affinité électrophile du radical $R^{\cdot}$ supérieure à celle du dépolarisant RX.

Cependant l'obtention d'une vague à 2F dans le cas de dérivés bromés n'est pas générale (nous n'envisagerons pas ici la formation à l'electrode de mercure, du dérivé RHgX). Ainsi, en milieu non aqueux aprotique, Pretrovich et Baizer (3) ont signalé l'existence de deux vagues monoélectroniques lors de la réduction polarographique du bromure d'allyle ($\Delta E_{1/2} = 360$ mV dans le DMSO). La morphologie des courbes $i = f(V)$ ne paraît pas être considérablement influencée par la présence d'un donneur de protons. En milieu plus franchement aqueux (80 % aq. EtOH), la vague biélectronique classique (4) est de nouveau observée.

Des courbes de polarisation, réalisées dans le DMF en présence de $BrEt_4N$, 0,1 M, qui font apparaître un processus en deux stades monoélectroniques (mais avec un écart de potentiel beaucoup plus important que dans le cas précédent : $\Delta E_{1/2} > 1$ V) ont été obtenues (*fig.* 1) au laboratoire pour le diméthyl-1.1 bromo-1 propyne (I) et le diméthyl-1.1 bromo-3 propadiène-1.2 (II).



Expérimentalement, le départ de l'halogène selon la réaction (1) se fait dans des conditions assez différentes. La mobilité accrue au brome dans le dérivé (I) entraîne à la fois un potentiel de demi-onde assez positif, et l'existence de deux vagues parasites * et ** (*fig.* 1) attribuables à la réduction des dérivés mercuriques ([1]).

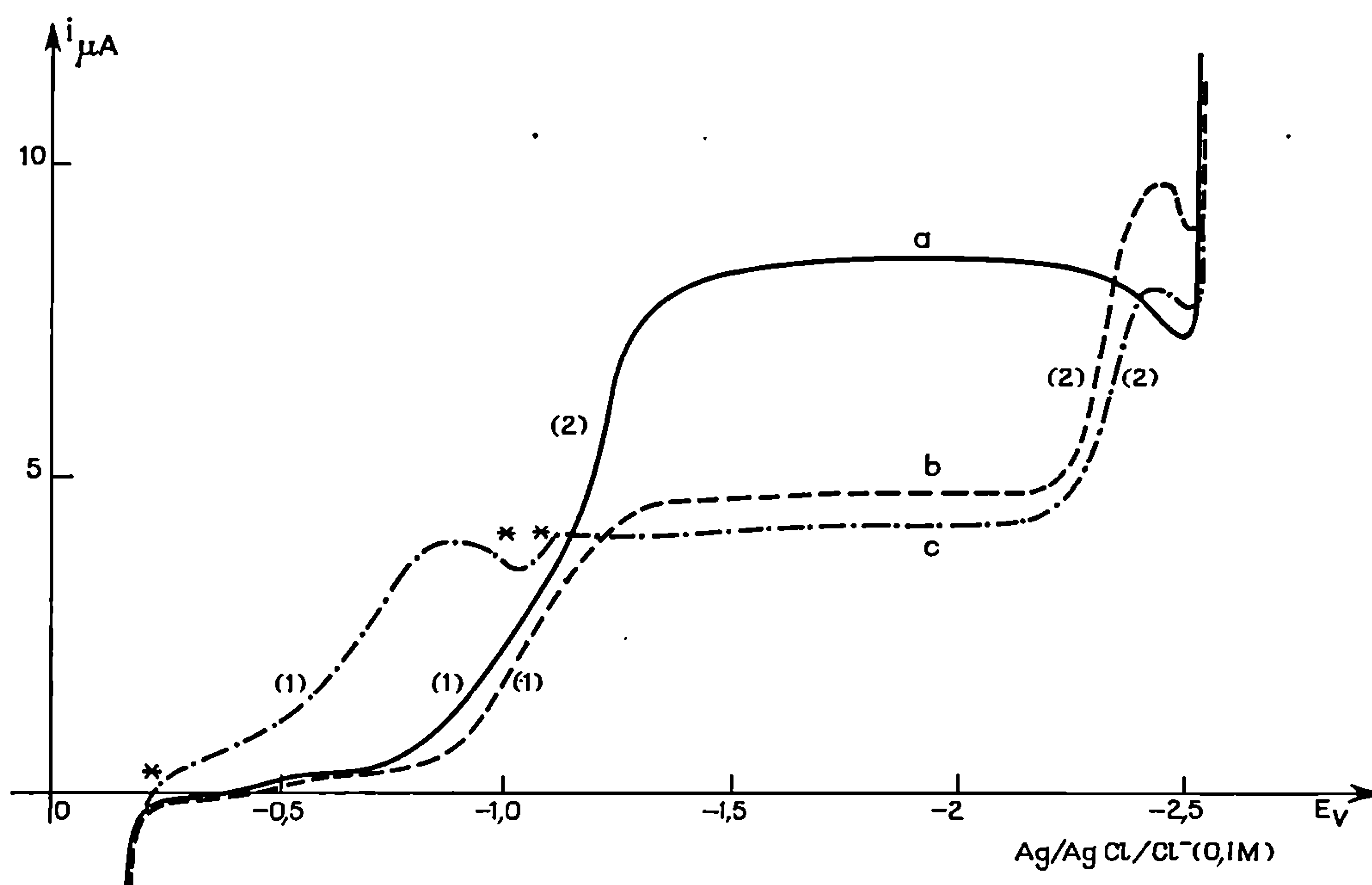
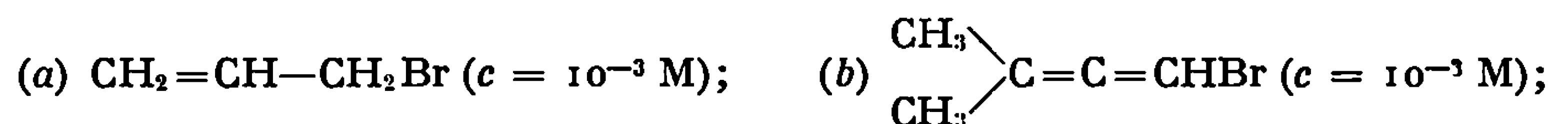
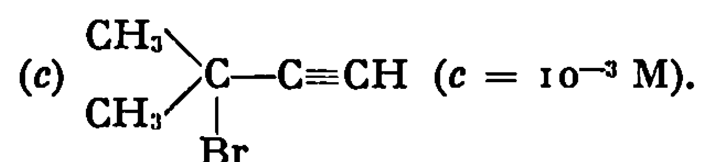


Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel obtenues dans le diméthylformamide.
Sel de fond : Et_4NBr (0,1 M).
Milieu aprotique :



(*a*) $CH_2{=}CH{-}CH_2Br$ ($c = 10^{-3}$ M); (*b*) $(CH_3)_2C{=}C{=}CHBr$ ($c = 10^{-3}$ M);



(*c*) $(CH_3)_2CBr{-}C{\equiv}CH$ ($c = 10^{-3}$ M).

Il en va tout autrement pour les deuxièmes vagues, dont on peut remarquer l'identité.

En milieu aprotique, le mécanisme précédent [schémas (I) à (VI)] peut être proposé.

La superposition des vagues (2) permet de confirmer l'identité de structure des radicaux (III) et (IV), et ainsi apporte de précieux renseignements sur les mécanismes de réduction des dérivés alléniques halogénés plus complexes ([5]). La moindre affinité du radical (III) ↔ (IV) est à remarquer : elle est explicable par la densité électronique très importante qui règne sur les trois carbones du groupement fonctionnel.

En présence d'un donneur de protons (milieu non tamponné), la vague (2) diminue et disparaît au profit d'une vague (3) visible à des potentiels beaucoup moins cathodiques. Dans le cas du dérivé allénique, d'ailleurs, la vague biélectronique classique est obtenue (*fig.* 2). Le schéma réactionnel selon la réaction (2) ne paraît plus applicable pour de tels composés, et

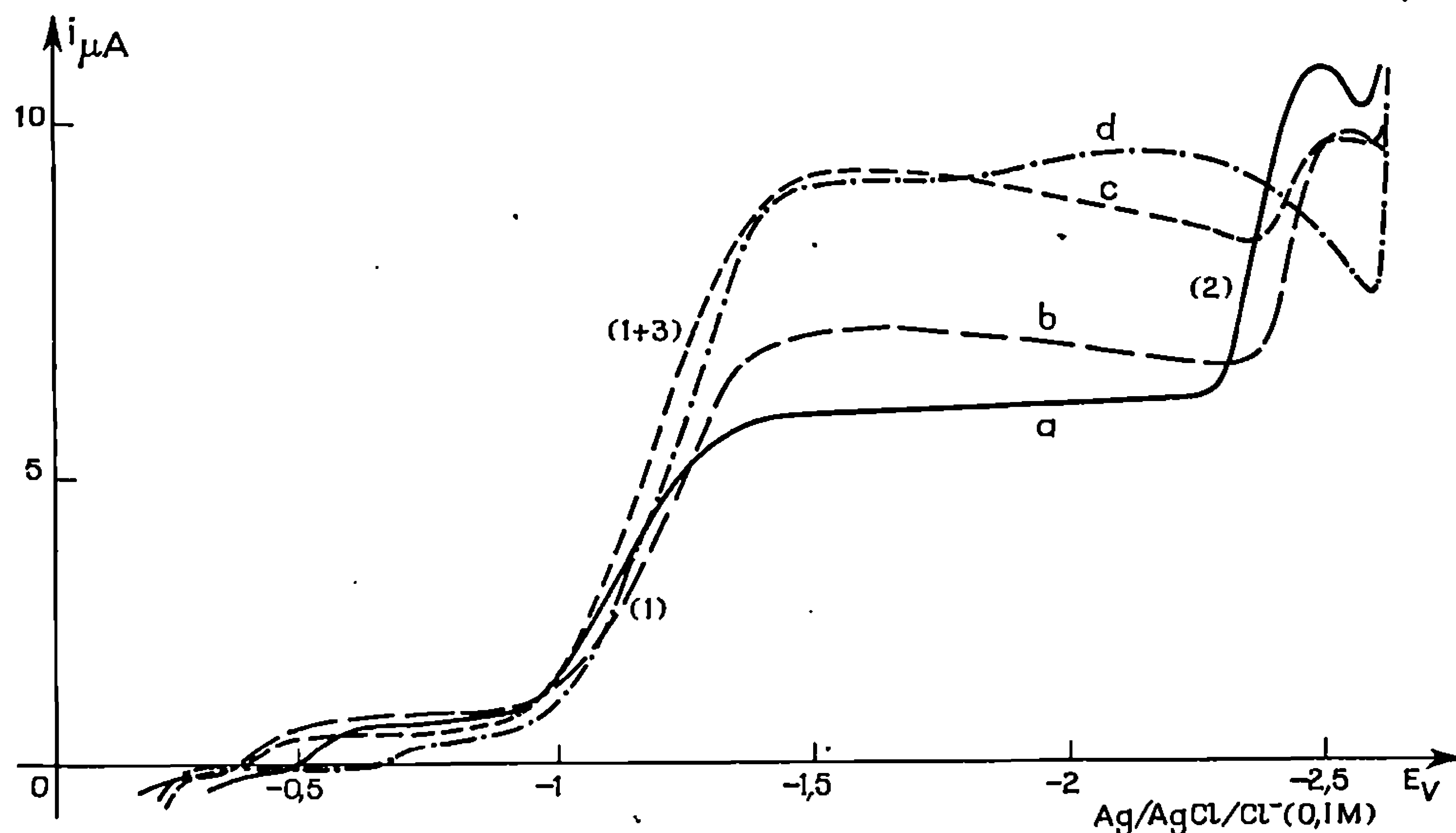
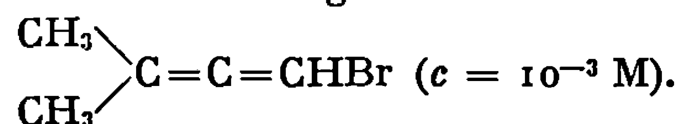


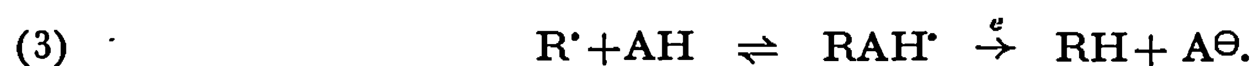
Fig. 2.



$(CH_3)_2C{=}C{=}CHBr$ ($c = 10^{-3}$ M).

Solvant : diméthylformamide; sel de fond : Et_4NBr (0,1 M).
Évolution des courbes intensité-potentiel en fonction de la concentration en phénol.
(*a*) milieu aprotique;
(*b*) concentration en phénol : $0,5.10^{-3}$ M;
(*c*) » » 10^{-3} M;
(*d*) » » 2.10^{-3} M.

l'action du donneur de proton AH serait donc antécédente au second transfert,



(3) $$R^{\cdot} + AH \rightleftharpoons RAH^{\cdot} \xrightarrow{e} RH + A^{\ominus}.$$

En régime de variation linéaire de potentiel, il est possible de montrer que la réaction de protonation n'est pas très rapide. Des vitesse de balayage

Concentration analytique de dépolarisant : 10^{-3} M,
et de donneur de protons (phénol) 2.10^{-3} M.
Milieu : DMF + $BrEt_4N$. 0,1 M. Électrode de référence : $Ag/AgCl/Cl^-$ (0,1 M).

	Milieu aprotique (V).		Milieu protique (V).	
	$(E_{1/2})_1$.	$(E_{1/2})_2$.	$(E_{1/2})_1$.	$(E_{1/2})_3$.
(I)	—0,71	—2,35	—0,67	—1,30
(II)	—1,06	—2,35		—1,23

supérieures à 10 V/s permettent de retrouver des courbes intensité-potentiel correspondant au schéma réactionnel (1) + (2).

La faculté qu'a le radical R˙ de se dimériser ou de se dismuter nous a conduits, d'un point de vue purement organique, à envisager l'électrolyse à potentiel fixe en milieu aprotique. L'étude est actuellement en cours.

Les deux dérivés bromés qui font l'objet de la présente Note ont été préparés selon Jacobs et Petty ([6]).

(*) Séance du 15 décembre 1969.

([1]) Bibliographie sommaire : M. V. STACKELBERG et W. STRACKE, *Z. Elektrochem.*, 53, 1949, p. 118; A. STREITWISIER et C. PERRIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4938; P. J. ELVING et B. PULLMAN, *Advances in Chemical Physics*, 3, I. Prigogine Ed., Interscience Pub., New York, 1961, p. 1.

([2]) J. SIMONET, P. MARTINET, H. DOUPEUX et D. BRETELLE, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

([3]) J. P. PETROVICH et M.M. BAIZER, *Electrochim. Acta.*, 12, 1967, p. 1249.

([4]) A. KIRRMAN et M. KLEINE-PETER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 894.

([5]) J. SIMONET et H. DOUPEUX, Travaux non publiés.

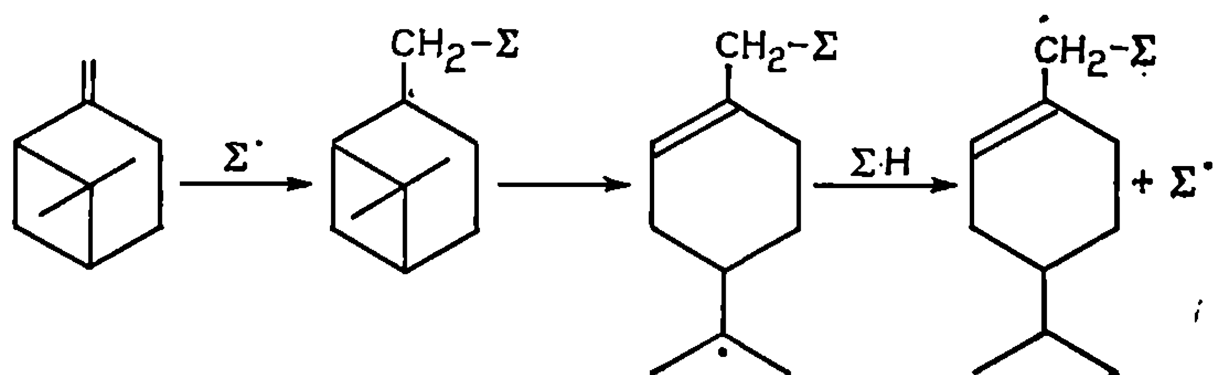
([6]) T. L. JACOBS et W. L. PETTY, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1360.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique V,
groupe de recherche sur la
réactivité des systèmes α-insaturés,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

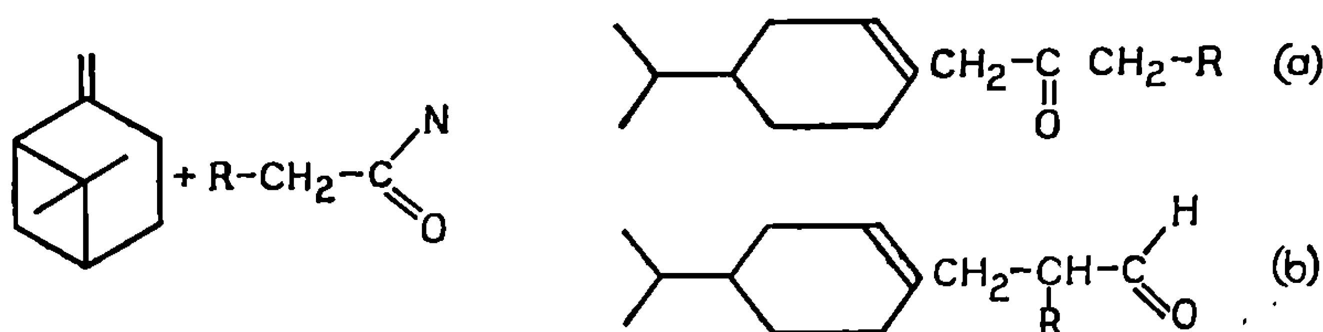
CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions radicalaires sur le β-pinène. Obtention de (p-menthène-1 yl-7)-2 formylalkyls et d'alkyl (p-menthène-1 yl-7)-cétones.* Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Jean Castanet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient l'addition radicalaire d'aldéhydes aliphatiques sur le β-pinène. Le peroxyde de di-*t*-butyle a été choisi comme amorceur de la réaction radicalaire.

Les additions radicalaires de composés aldéhydiques sur le β-pinène, initiées par un peroxyde conduisent, après ouverture du cycle en C_4, à des composés de structure carvomenthénique [1].



R. Lalande, M. J. Bourgeois et Y. Bazile [2] ont étudié récemment l'addition du butanal et du propanal sur le β-pinène en présence de peroxyde de di-*t*-butyle et ont constaté la présence d'un aldéhyde d'addition à côté de la cétone attendue.



Il nous a paru intéressant d'appliquer cette méthode à une série d'aldéhydes aliphatiques afin de suivre l'évolution des rendements respectifs en aldéhydes et cétones, en fonction de la longueur de la chaîne carbonée, en faisant varier en outre la température et la durée de la réaction (tableaux I et II).

Les spectres de R. M. N. de (*a*) et (*b*) sont en accord avec les structures proposées.

— Un triplet vers $5,5.10^{-6}$ attribuable à un proton oléfinique.

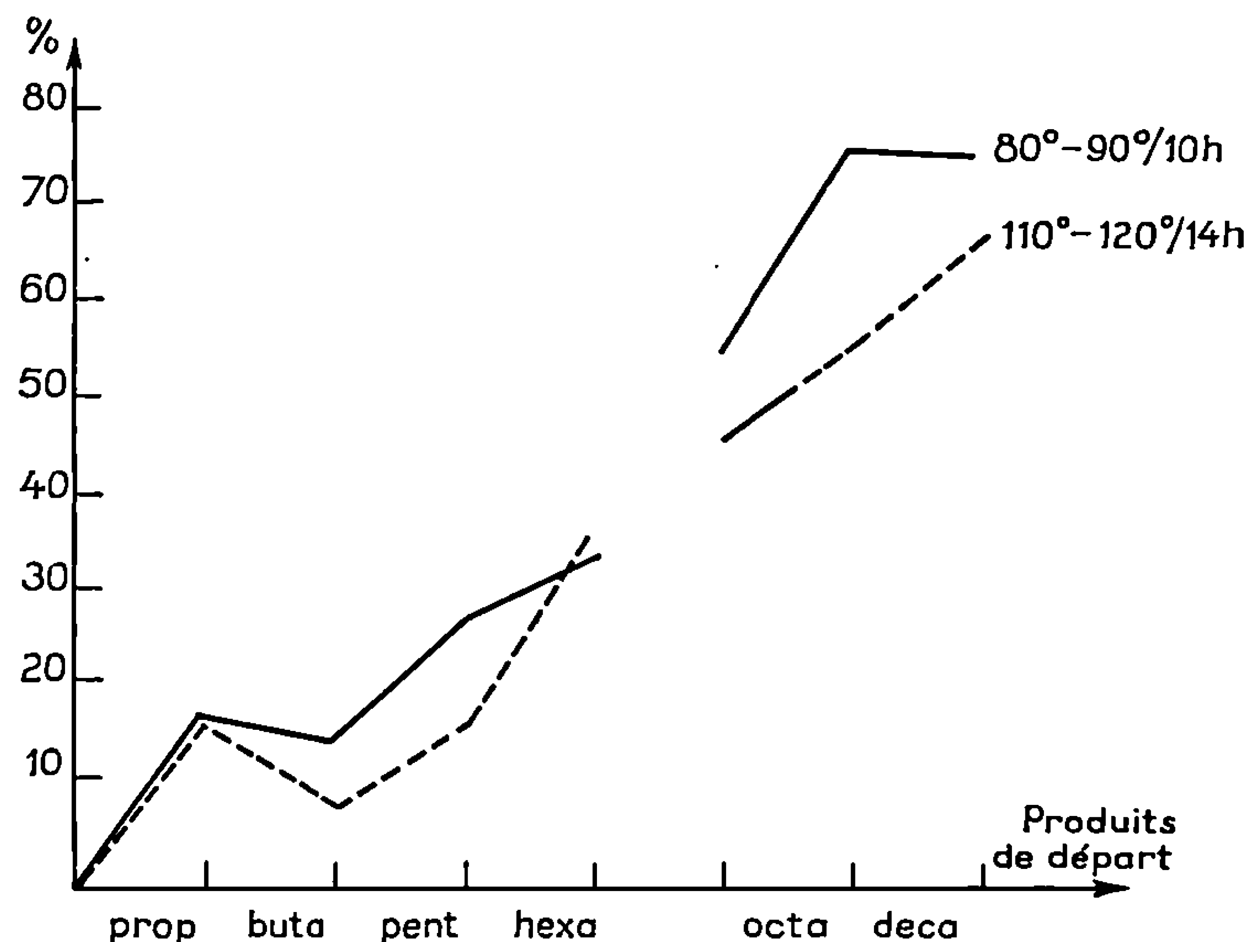
— Un doublet centré à $0,89.10^{-6}$, dû à un groupe isopropyle.

Dans le spectre de (*a*), on note la présence d'un singulet à $2,92.10^{-6}$ caractéristique du méthylène situé entre la double liaison et le carbonyle.

Le spectre de (*b*) présente un faible signal (doublet) vers $9,5.10^{-6}$, caractérisant le proton aldéhydique.

Mode opératoire. — L'aldéhyde, le β-pinène et le peroxyde de di-*t*-butyle, dans un rapport molaire 2/0, 2/0, 004, sont maintenus à l'autoclave à une température donnée pendant le temps voulu. Après élimination

Tableau I.



par distillation sous vide des produits de départ n'ayant pas réagi, l'aldéhyde est séparé de la cétone par entraînement à la vapeur. La phase aldéhydique entraînée est extraite à l'éther, séchée sur sulfate de magnésium anhydre et distillée sous pression réduite en atmosphère d'azote sec. La phase cétonique non entraînée est déperoxydée, extraite, séchée et distillée dans les mêmes conditions.

Les aldéhydes et les cétones présentées dans le tableau II présentent une énolisation assez rapide. Ces produits ont été caractérisés par leur spectre infrarouge.

— Pour les cétones : bande $\nu_{C=O}$ à 1716 cm^{-1}.

— Pour les aldéhydes : $\nu_{C=O}$ à 1730 cm^{-1}; bande ν_{C-H} à 2 702 cm^{-1} et pour les énols, apparition de bande alcool à 3 450 cm^{-1}. Cette énolisation explique la difficulté d'obtenir les 2.4-dinitrophénylhydrazones et les semicarbazones.

Dans ce tableau, nous pouvons déduire que les rendements en produits d'addition auraient tendance à augmenter en même temps que l'accrois-

TABLEAU II.

R.	Produit d'addition.	Rdt % partiel.	Rdt % global.	Rdt % partiel.	Rdt % global.	É (°C/mm Hg).	n_D^{22}.	2.4-dinitro F (°C).	Semicarbazone F (°C).
CH_3	(*p*-menthène-1 yl-7)-2 propanal	14,38	17,75	11	16,5	72/0,1	1,4602	156	–
	Éthyl-(*p*-menthène-1 yl-7) cétone	3,37		5,5		76/0,1	1,4696	117	–
$CH_2—CH_3$	(*p*-menthène-1 yl-7)-2 butanal	11,28	14,1	5,71	8	66/0,05	1,4672	120	–
	Propyl-(*p*-menthène-1 yl-7) cétone	2,82		2,29		76/0,05	1,4729	–	–
$(CH_2)_2—CH_3$	(*p*-menthène-1 yl-7)-2 pentanal	20,25	27	6,68	16,5	133/13	1,4529	–	–
	Butyl-(*p*-menthène-1 yl-7) cétone	6,75		9,82		84/0,07	1,4382	133	164
$(CH_2)_3—CH_3$	(*p*-menthène-1 yl-7)-2 hexanal	18,2	34	18,13	37	86/0,07	1,4262	135	–
	Pentyl-(*p*-menthène-1 yl-7) cétone	15,8		18,87		88/0,07	1,4335	137	54,4
$(CH_2)_4—CH_3$	(*p*-menthène-1 yl-7)-2 heptanal	18,2	34	18,13	37	86/0,07	1,4262	135	–
	Hexyl-(*p*-menthène-1 yl-7) cétone	15,8		18,87		88/0,07	1,4335	137	54,4
$(CH_2)_5—CH_3$	(*p*-menthène-1 yl-7)-2 octanal	44,6	75,7	46,6	54	91/0,09	1,4650	–	–
	Heptyl-(*p*-menthène-1 yl-7) cétone	31,1		7,40		87/0,07	1,4369	–	–
$(CH_2)_7—CH_3$	(*p*-menthène-1 yl-7) décanal	37	74	33,9	64	115/0,5	1,4367	106	–
	Nonyl-(*p*-menthène-1 yl-7) cétone	37		30		120/0,5	1,4361	108	–
		80–90/10h		110–120/14 h					

sement du poids moléculaire de l'aldéhyde employé. Il faut également remarquer que les rendements sont sensiblement plus faibles si on augmente la température et le temps de la réaction. Nous devons cependant noter que pour le terme en C_7, nous n'avons pas obtenu les résultats escomptés.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) R. LALANDE, B. PASKOFF et M. CAZAUX, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1083.

(2) R. LALANDE, M. J. BOURGEOIS et Y. BAZILE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 525.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
Faculté des Sciences,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du nickel de Raney sur les disulfures.* Note (*) de MM. **Yamin Hamou** et **Robert Palland**, présentée par M. Georges Champetier.

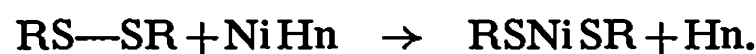
Étude de l'action du nickel de Raney comme agent désulfurant sur les esters diéthylique, dipropylique, dibutylique de l'acide dithioglycollique et sur les disulfure de diterbutyle.

L'action du nickel de Raney comme agent désulfurant, fut étudiée pour la première fois par Bougault [1] qui obtint l'acide acétique à partir de l'acide dithioglycollique.

Cette désulfuration se produit dans la plupart des cas en deux phases :

a. Formation d'un composé organique du nickel.

b. Destruction de cette combinaison avec formation du sulfure nickeleux.

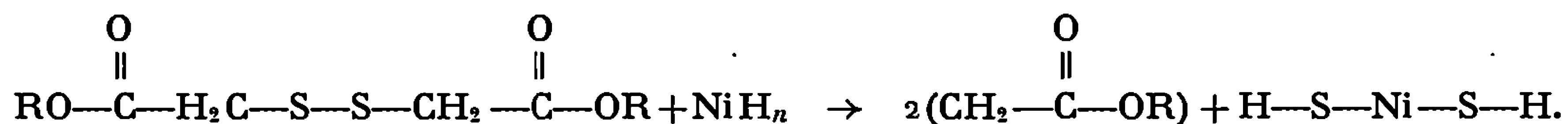


$$RS—SR + NiHn \rightarrow RSNiSR + Hn.$$

Nous avons appliqué cette réaction afin d'obtenir les acétates d'éthyle, de propyle, de butyle à partir des esters dithioglycolliques correspondants. Nous avons constaté un dégagement d'hydrogène durant la réaction et le nickel traité par l'acide chlorhydrique libère de l'hydrogène sulfuré.

Les rendements en acétates ont été de l'ordre de 30 %.

Le xylène utilisé comme solvant n'ayant pas été désulfuré empoisonne en partie le catalyseur, ce qui expliquerait le rendement relativement faible,



$$RO—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—H_2C—S—S—CH_2—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OR + NiH_n \rightarrow 2(CH_2—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OR) + H—S—Ni—S—H.$$

H. Hauptman et B. Wladislaw [2] ont étudié l'action du nickel de Raney activé à 200°C pendant 2 h sur le disulfure de diphényle.

Ils purent isoler le sulfure de diphényle avec un rendement de 82 %.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'action du nickel de Raney sur le disulfure de diterbutyle. Nous avons obtenu le sulfure de diterbutyle avec un rendement de 68 % ($É_6$ 41-42°).

Partie expérimentale. — Les esters éthylique, propylique, butylique ont été préparés par estérification par les alcools correspondants en présence d'acide paratoluène sulfonique [3].

Préparation du nickel de Raney. — Celui-ci a été préparé suivant la méthode usuelle [4] puis lavé à l'alcool et benzène. Ensuite il est transféré dans un erlenmeyer; le benzène évaporé sous vide, on prolonge le chauffage pendant 2 h à 100°C. On recouvre immédiatement le nickel de xylène afin d'éviter un contact avec l'air.

L'acétate de butyle a été identifié par chromatographie en phase vapeur car celui-ci forme un azéotrope avec le xylène.

Pour déterminer le pic acétate, nous avons injecté 3 μl du mélange + 3 μl d'acétate de butyle commercial. Ce nouveau mélange a donné un chromatogramme dont le pic correspondant à l'acétate de butyle est amplifié.

Nous avons procédé à la saponification des esters éthylique et propylique. Et nous avons identifié les alcools correspondants par comparaison avec des authentiques.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) BOUGAULT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1940, p. 781.
(2) HAMPTMAN et B. WLADISLAW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 707.
(3) J. F. MULVANEY et J. G. MURPHY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1069.
(4) COVERT et H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4116.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et comparaison de la C-glucosyl-6 chrysine et de la C-xylosyl-6 chrysine.* Note (*) de M. **Jean Chopin**, Mlles **Marie-Louise Bouillant** et **Andrée Durix**, présentée par M. Georges Champetier.

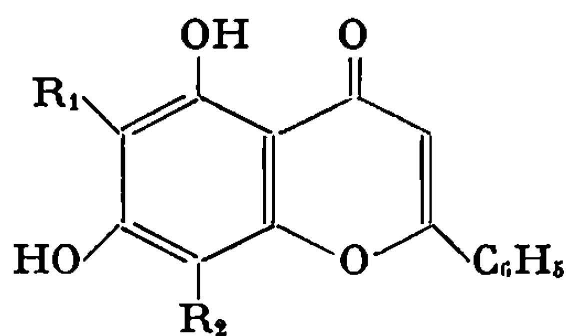
L'action de l'acétobromoglucose et de l'acétobromoxylose sur la chrysine dans le méthanol en présence de méthylate de lithium a permis d'obtenir respectivement la C-glucosyl-6 et la C-xylosyl-6 chrysine, qui se différencient nettement par leurs propriétés chromatographiques et leurs spectres infrarouge et de masse.

Au cours de ces dernières années, de nombreux C-glycoflavonoïdes [1] ont été mis en évidence au cours de l'étude chromatographique d'extraits végétaux. Si la caractérisation de l'aglycone est généralement aisée, le spectre ultraviolet n'étant pas sensiblement modifié par la C-glycosylation, il n'en va pas de même pour l'identification de l'ose, du fait de la résistance des C-glycosides à l'hydrolyse acide. Ce problème n'a pas encore reçu de solution satisfaisante pour les très petites quantités généralement disponibles, d'où l'intérêt d'une méthode de C-glycosylation des flavonoïdes permettant la fixation d'un ose convenablement choisi.

Nous avons précédemment montré [2] que l'action de l'acétobromoglucose sur les dihydroxy-5.7 flavones en solution méthanolique en présence de méthylates alcalins et d'un iodure alcalin permettait d'accéder, avec un rendement de l'ordre de 1 %, aux C-β-D-glucopyranosyl-6 dihydroxy-5.7 flavones et de confirmer ainsi la structure des produits naturels correspondants.

L'α-bromotriacétyl-2.3.4 D-xylopyranose présentant les caractéristiques structurales appropriées à la synthèse de C-β-D-xylopyranosides, nous l'avons utilisé pour la C-xylosylation des dihydroxy-5.7 flavones en vue de comparer les propriétés des produits obtenus avec celles des C-glucosides correspondants, l'existence de C-xylosides naturels paraissant très probable.

Nous avons abordé cette étude par la C-glycosylation de la chrysine (dihydroxy-5.7 flavone) (I).



(I) $R_1 = R_2 = H$.
(II) R_1 = β-D-glucopyranosyl, $R_2 = H$.
(III) R_1 = β-D-xylopyranosyl, $R_2 = H$.
(IV) $R_1 = H$, R_2 = β-D-glucopyranosyl.
(V) $R_1 = H$, R_2 = β-D-xylopyranosyl.

La C-β-D-*glucopyranosyl*-6 *chrysine* (II), non encore décrite à l'état naturel, a été obtenue avec un rendement de 1 % par action de l'acétobromoglucose (6,5 g) sur la chrysine (1 g) en présence de méthylate (0,4 g de sodium) et d'iodure de sodium (150 mg) dans le méthanol (70 cm^3), suivie d'une hydrolyse acide (HCl 2 N : 70 cm^3; reflux : 4 h) destinée à l'élimination des O-glucosides. Après séparation de la chrysine et extraction des C-glucosides par le *n*-butanol, l'extrait butanolique a été soumis à une chromatographie préparative sur papier « Whatman 3 » dans l'acide acétique 20 %. La bande principale (R_f 0,80), donnant avec la benzidine diazotée la coloration rouge violacée caractéristique des C-glucosides-6 de flavones dihydroxylées en 5.7, fournit après élution et purification sur polyamide 16 mg d'un produit cristallisable dans le méthanol 50 %.

Cristaux jaune pâle, F (Kofler) 175-178°, $[\alpha]_D^{20} + 20°$ (*c* 4,5 g/l; EtOH). Le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 273 et 320 nm (log ε 4,36 et 3,99), déplacé par CH_3COONa : 279 et 365 nm et par $AlCl_3$: 285, 330 et 380 nm, montre que les hydroxyles en 7 et en 5 sont libres [3].

Le spectre de R. M. N. (60 MHz, $\delta^{TMS} 10^{-6}$) du triméthylsilyléther [4] dans CCl_4 présente dans la région des protons aromatiques deux massifs centrés à 7,73 (H-2', 6') et 7,34 (H-3', 4', 5') et deux singulets à 6,37 (H-8) et 6,33 (H-3). Le proton H-1" apparaît sous forme d'un doublet à 4,70 dont la constante de couplage (J 9 Hz) permet de conclure à une structure β-osidique, les six autres protons du glucose formant un massif complexe entre 4,5 et 3. L'absence du proton H-6 montre que le glucose est fixé dans cette position.

Le spectre de masse [5] est conforme au schéma de fragmentation caractéristique des C-glucosylflavones : pic moléculaire faible à *m/e* 416, pics principaux à M-148 (A') et M-149 (A), pics importants à M-H_2O, M-2 H_2O, M-3 H_2O [6].

La C-β-D-*xylopyranosyl*-6 *chrysine* (III) a été obtenue par action de l'acétobromoxylose (6,2 g) sur la chrysine (1,1 g) en présence de méthylate de lithium (0,26 g de lithium) et d'iodure de sodium (150 mg) dans le méthanol (70 cm^3). Après neutralisation et séparation de la chrysine, le filtrat est additionné de HCl 4 N (80 cm^3) et porté au reflux 4 h. L'aglycone est séparé et le filtrat dilué extrait au *n*-butanol.

L'extrait butanolique repris dans le minimum de méthanol 50 % est chromatographié sur colonne de polyamide [7]. L'élution par le même solvant donne 23 mg (1,4 %) d'aiguilles jaunes, F 259° (Maquenne), 225-228° (Kofler).

Le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 272 nm (log ε 4,45), inflexion à 315 nm, est déplacé par CH_3COONa : 279 et 372 nm, et par $AlCl_3$: 286, 331 et 382 nm. Les hydroxyles en 7 et en 5 sont donc libres [3].

Le spectre de R. M. N. (60 MHz, $\delta^{TMS} 10^{-6}$) du triméthylsilyléther [4] dans CCl_4 présente les mêmes massifs à 7,76 (H-2', 6') et 7,36 (H-3', 4', 5') que le glucoside, mais les protons H-8 et H-3 sont confondus à 6,38. Le

proton H-1″ donne un doublet à 4,63 (J 10 Hz) et les cinq autres protons du xylose un massif complexe entre 4,5 et 3.

Le spectre de masse reste conforme au schéma de fragmentation proposé par Prox ([6]) pour les C-glucosides, les pics principaux restant A (M-118) et A′ (M-119), mais il y a quelques différences notables. Le pic moléculaire à *m/e* 386 est important, M-H_2O encore plus. M-2 H_2O subsiste mais M-3 H_2O disparaît du fait de l'absence de — CH_2OH dans le xylopyranose. On trouve à M-47, M-60 et M-65 trois pics absents chez les C-glucosides, un pic à M-91 plus important que M-90 (B) et M-92 (E), trois pics également importants à M-103 (H ?), M-105 (H-2) et M-107 (D_1). Des pics absents chez les C-glucosides apparaissent à M-160, M-173, M-177, M-207.

La comparaison des spectres infrarouges (KBr) du C-glucoside et du C-xyloside fait apparaître des différences très nettes entre 1000 et 1200 cm^{-1}.

En chromatographie sur papier, la différence des R_f dans l'acide acétique dilué permet une distinction aisée, mais les R_f dans BAW sont presque identiques. Pour le C-glucoside et le C-xyloside respectivement, R_f 0,63 et 0,54 (AcOH 15 %), 0,75 et 0,67 (AcOH 30 %), 0,75 et 0,74 (BAW); sur couche mince de gel de silice : 0,58 et 0,68 dans acétate d'éthyle-pyridine-eau-méthanol (80 : 12 : 10 : 5). La fluorescence en ultraviolet et la coloration rouge violacé avec la benzidine diazotée sont identiques.

Après un reflux de 4 h dans HCl 4 N-MeOH (1 : 1) du C-glucoside-6 et du C-xyloside-6, on voit apparaître en chromatographie sur papier une seconde tache faible de R_f inférieur dans l'acide acétique dilué et dans BAW, correspondant probablement au C-glucoside-8 (IV) et au C-xyloside-8 (V) isomères.

En conclusion, il est possible de différencier le C-glucoside-6 et le C-xyloside-6 de la chrysine par leur R_f dans l'acide acétique dilué, par leur spectre infrarouge et par leur spectre de masse.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

([1]) J. Chopin, dans C. Mentzer, *Actualités de Phytochimie fondamentale*, 2e série, Masson et Cie, Paris, 1966, p. 52.

([2]) J. Chopin, A. Durix et M. L. Bouillant, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3657.

([3]) L. Jurd, dans T. A. Geissman, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 148.

([4]) Dû au Professeur T. J. Mabry et au Docteur H. Yoshioka.

([5]) Dû au Docteur D. H. Williams.

([6]) A. Prox, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3697.

([7]) Dû au Professeur H. Wagner.

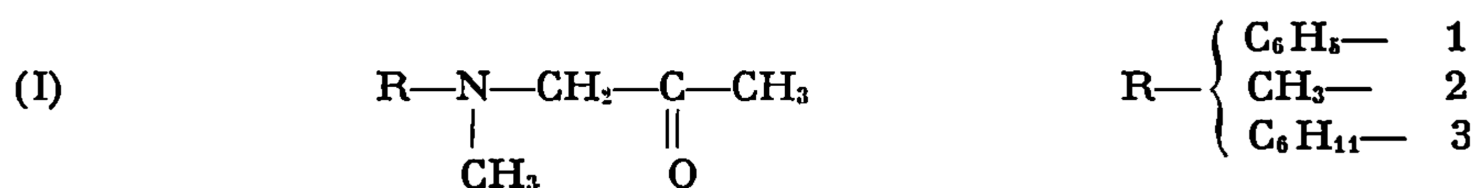
(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie biologique,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la nature du solvant et de la basicité de la fonction amine sur l'orientation de l'induction asymétrique-1.2 dans quelques α-aminocétones.* Note (*) de MM. **Antoine Gaset**, Mlle **Marie-Thérèse Maurette** et M. **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans l'action de composés organomagnésiens mixtes sur des α-aminocétones, seules les substances à faible caractère basique peuvent donner lieu à la formation de produits de réduction. La réaction d'addition, qui conduit à un seul composé avec des aminocétones suffisamment basiques, donne des mélanges de diastéréoisomères dans l'autre cas. Suivant le solvant utilisé, les proportions de ces diastéréoisomères peuvent s'inverser.

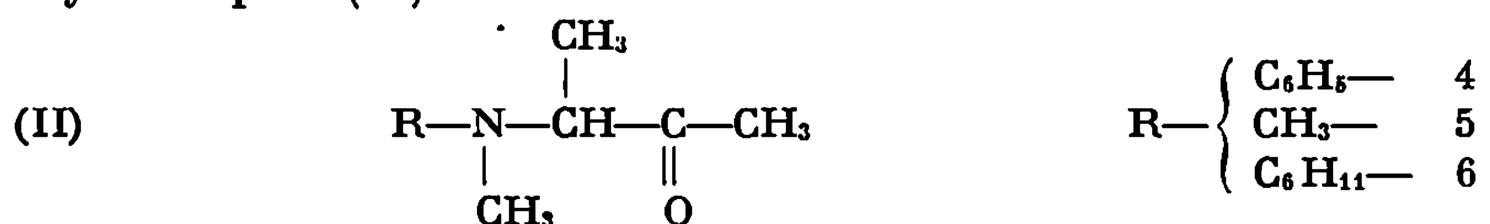
L'action des organomagnésiens sur les cétones a fait l'objet de très nombreux travaux [(1), (2)] au cours desquels les différents auteurs ont proposé et vérifié dans un grand nombre de cas, un mécanisme réactionnel expliquant les trois principales réactions observées : énolisation, réduction et addition [(3), (4)].

Dans une étude préalable (5) sur des α-aminocétones de la forme (I)



nous avons noté le rôle du solvant utilisé et celui du groupement R de l'aminocétone dans la compétition des trois réactions.

Ces premiers résultats nous ont permis d'aborder l'étude de la réaction sur quelques magnésiens mixtes d'α-aminocétones possédant un carbone asymétrique (II)



1. Énolisation. — Nous nous bornerons à faire remarquer ici les différences observées quantitativement en fonction des paramètres de ces réactions, différences qui apparaissent clairement dans le tableau. L'énolisation fait l'objet d'une étude particulière dont l'interprétation des résultats sera publiée ultérieurement.

2. Réduction. — *Quels que soient le solvant et la magnésien utilisés cette réaction n'a pas lieu pour les aminocétones* 5 *et* 6.

Par contre, pour l'aminocétone 4, la réduction d'un rendement assez faible dans le THF, est favorisée dans le benzène surtout lorsqu'on utilise comme réactif un halogénure d'isopropylmagnésium. De plus, il faut également remarquer que l'augmentation de la basicité du solvant défavorise cette réaction au profit de l'énolisation. Les travaux de Dao Huy Giao [6] sur l'étude de la réaction de réduction, de l'aminocétone 4 par une série d'hydrures, nous ont permis de vérifier, dans notre cas, la haute stéréosélectivité de la réduction par les magnésiens :

Par action sur les magnésiens mixtes l'aminocétone 4 *ne conduit pratiquement qu'à l'aminoalcool thréo quels que soient le solvant et le magnésien choisis.*

Remarquons que le diastéréoisomère obtenu dans la réaction de réduction par les magnésiens est le même que celui qui prédomine lors de la réduction par les hydrures.

3. Addition. — *La grande différence de comportement montré respectivement par l'aminocétone* 4 *d'une part et les aminocétones* 5 *et* 6 *d'autre part,* nous permet de les distinguer :

Aminocétone 4 : Quelles que soient la nature du magnésien mixte et la basicité du solvant, la réaction d'addition conduit à un mélange de diastéréoisomères R-R et R-S.

La nature du solvant influence préférentiellement la formation d'un des deux diastéréoisomères. *Ainsi le diastéréoisomère favorisé dans le benzène est au contraire défavorisé dans le THF et la triéthylamine.* Nous observons donc une inversion en passant du benzène au THF ou à la triéthylamine.

Soulignons que ce phénomène ne se produit pas pour la réaction de réduction.

Aminocétones 5 *et* 6 : La réaction est stéréospécifique et conduit au même diastéréoisomère quel que soit le solvant utilisé.

En conclusion, lors de l'action de magnésiens mixtes sur ces α-aminocétones on peut observer les phénomènes suivants :

— Les α-aminocétones à caractère fortement basique (5 et 6) ne conduisent pas à des réactions de réduction. La réaction d'addition donne toujours le même diastéréoisomère et se produit d'autant mieux que l'aminocétone est plus basique.

— *L'aminocétone* 4 est réduite par les magnésiens et la nature du diastéréoisomère (thréo) est indépendante de la nature du solvant et du magnésien.

Inversement, la réaction d'addition est au contraire très sensible à la variation de ces paramètres.

TABLEAU.

$$R-N(CH_3)-CH(CH_3)-C(=O)-CH_3 + R'MgBr \rightarrow \begin{cases} E : \text{Énolisation} \\ R : \text{Réduction} \\ Ad : \text{Addition} \end{cases}$$

		C_6H_6.			T. H. F.			Et_3N.		
	R'.	E.	R.	Ad.	E.	R.	Ad.	E.	R.	Ad.
C_2H_5—	C_6H_5—......	10	8 { 8 (T), 0 (E) }	82 { 60 (A), 22 (B) }	19	3 { 3 (T), 0 (E) }	78 { 11 (A), 67 (B) }	92	1 { 1 (T), 0 (E) }	7 { 1 (A), 6 (B) }
	CH_3—......	11	0	89	17	0	83	90	0	10
	C_6H_{11}—.....	5	0	95	7	0	93	87	0	13
—$CH(CH_3)_2$	C_6H_5—......	30	44 { 43 (T), 1 (E) }	26 { 24 (A), 2 (B) }	87	5 { 4 (T), 1 (E) }	8 { 1 (A), 7 (B) }	98	1 { 1 (T), 0 (E) }	1 { 0 (A), 1 (B) }
	CH_3—......	55	0	45	82	0	18	96	0	4
	C_6H_{11}......	50	0	50	78	0	22	95	0	5

(T), aminoalcool thréo; (E), aminoalcool érythro.

(A), aminoalcool d'addition ayant le temps de rétention le plus court sur colonne polaire.

(B), aminoalcool d'addition ayant le temps de rétention le plus long sur colonne polaire.

Il est à remarquer que l'utilisation de magnésien symétrique dans tous les cas favorise la formation du diastéréoisomère B.

La configuration des aminoalcools a été déterminée par des études spectroscopiques infrarouge et de R.M.N. (7) et confirmée par voie chimique.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

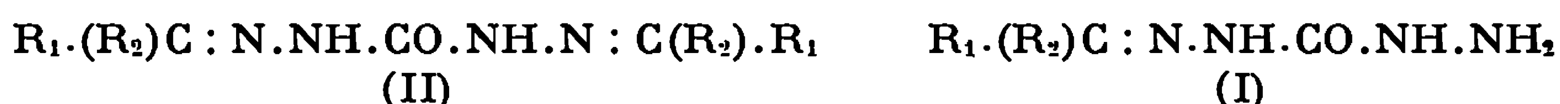
(1) B. F. LANDRUM et CHAS. T. LESTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, p. 5797.
(2) A. KIRRMANN et J. RABESIAKA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2370.
(3) R. HAMELIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1411.
(4) J. RABESIAKA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2493.
(5) A. GASET et A. LATTES, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 636.
(6) DAO HUY GIAO, *Thèse de Doctorat d'État.*
(7) A. GASET, M. T. MAURETTE et A. LATTES, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(*Institut National des Sciences appliquées
et Laboratoire de Pétroléochimie,
Nouvelle Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques carbohydrazones.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

Le passage des semicarbazones aux carbohydrazones correspondantes se traduit par un effet batho- et, souvent, hyper-chrome, sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives. L'interpolation du —NH.CO.NH— entre les deux groupements Ar.(R) C : N— des azines diminue leur interaction spectrale.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les hydrazones et, en particulier, sur les N-acylhydrazones ([1]), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques carbohydrazones des types (I) et (II).

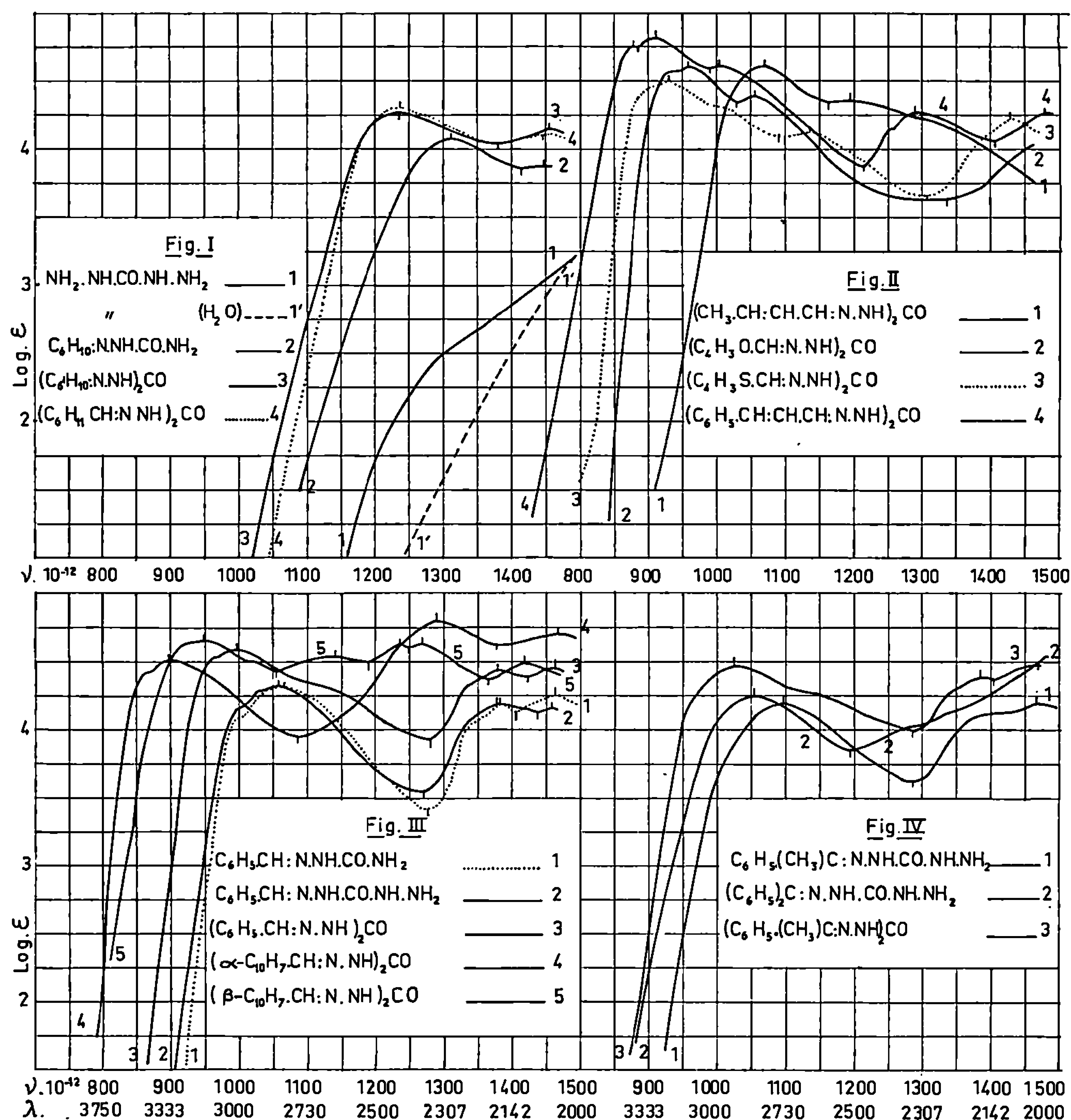


où R_1, $R_2 = H$, alkyle, aryle ou groupement spectralement analogue (pyridine, quinoléine, acridine, naphtalène, etc.).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([2]) des *semicarbazones* de la *cyclohexanone* (168°) [([3]), ([4])] et du *benzaldéhyde* (224°, 235°), des *amino-4 semicarbazones* (I) de : *benzaldéhyde* (180°; feuillets brillants), *acétophénone* (257°, 208°; resolidification et fusion vers 257°) et *benzophénone* (220°, 238°; feuillets brillants), de la *carbohydrazide* et des *carbohydrazones* (II) de : *cyclohexanone* (196°, 210°), *hexahydrobenzaldéhyde* (182°, 190°) *crotonaldéhyde* (234°, 270°), *benzaldéhyde* (208°, 223°; resolidification et fusion vers 265°) et ses dérivés : *méthyl*-2- (230°, 242°), *méthyl*-3- (209°, 222°), *méthyl*-4- (238°, 262°), *triméthyl*-2.4.6- (285°, 315°; aig. cotonneuses adhérentes), *chloro*-2- (275°, 230°; resolidification et fusion à 275°) *chloro*-3- (226°, 172°; resolidification et fusion à 226°), *chloro*-4- (252, 271°; aig. cotonneuses), dichloro-2-6- (285°, 340°; aig. cotonneuses) *méthoxy*-2- (201°, 207°), *méthoxy*-4- (218°, 226°), *triméthoxy*-2.4.6- (219°, 243°; aig. verdâtres), *hydroxy*-2- (+ 1 mol H_2O; 242°, 280°), *nitro*-2- (242°; aig. jaune-ctiron), nitro-3- (245°, 260°; aig. presque incolores) et *nitro-4-benzaldéhyde* (280°, 320°; aig. jaunes très adhérentes), *cinnamaldéhyde* (223°, 264°; aig. jaune-vert), *furfuraldéhyde*-2 (205°, 218°; petits prismes dans CH_3OH + éther), *thiophénaldéhyde*-2 (209°, 220°; feuillets), *naphtalénaldéhyde*-1 (ou α) (237°, 259°), *naphtalénaldéhyde*-2 (ou β) (238°, 268°; feuillets) et *acétophénone* (212°, 223°).

Les substances hydrazoniques étudiées des types (I) et (II) ont été préparées, suivant les méthodes usuelles, par traitement des composés carbonylés ou de certains de leurs dérivés fonctionnels (imines, acétales, etc.) avec les quantités stœchiométriques correspondantes de la carbohydrazide en milieu respectivement éthanolique et hydroalcoolique. Il est

à rappeler que la carbohydrazide, comme les acidylhydrazines en général, peut fournir, dans certaines conditions expérimentales, de l'hydrazinodicarbohydrazide, de l'hydrazine et des produits d'évolution de ces deux composés dans le milieu réactionnel (azines, etc.).

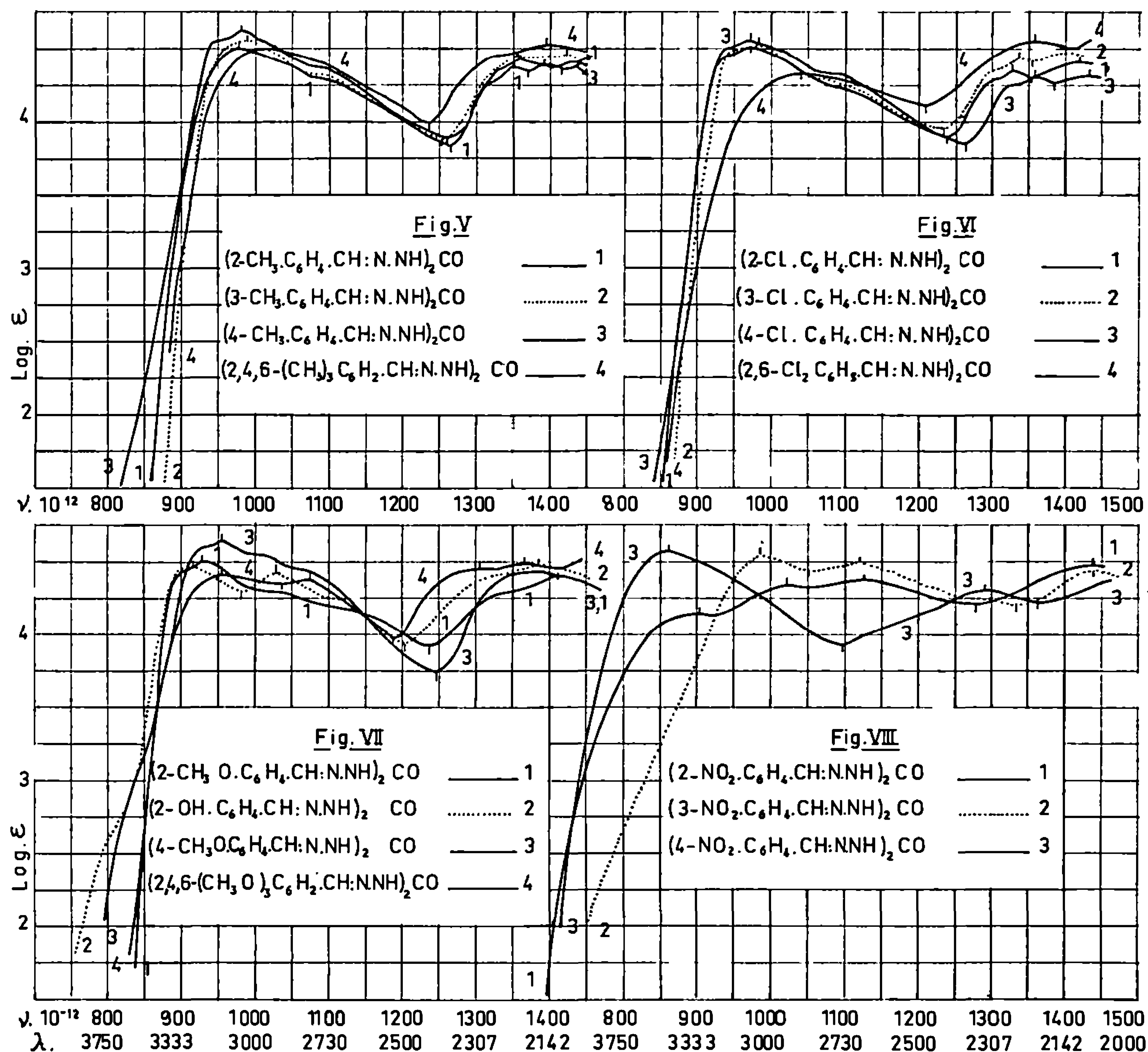


Les principales relations spectrales qualitatives entre les différentes carbohydrazones étudiées sont les mêmes que celles constatées pour les N-acylhydrazones et, en général, pour les dérivés fonctionnels azotés correspondants [5].

La comparaison des absorptions des carbohydrazones (II), amino-4 semi-carbazones (I), semi-carbazones et azines [6] montre que :

1° l'amination-4 des semicarbazones ne produit qu'un très faible effet spectral qui est, très souvent, batho- et hyper-chrome [7] (*fig.* I et III);

2° le passage des semicarbazones aux carbohydrazones correspondantes se traduit par un effet fort bathochrome (en moyenne $\Delta\nu = -70$), diminuant souvent, avec l'allongement de la chaîne des chromophores conjugués (effet spectral limite) et par un effet hyperchrome (en moyenne $\Delta \log\varepsilon = 25$),



excepté les carbohydrazones des alkylphénylcétones orthosubstituées ([8]) ou non pour lesquelles l'effet bathochrome est très faible ou nul (*fig.* I à VIII).

Les remarques précédentes permettent le rattachement de l'absorption des carbohydrazones à celle des semicarbazones correspondantes.

3° Le passage des carbohydrazones aromatiques aux azines ([6]) correspondantes produit en général un effet sur le log ε négligeable (très souvent hypochrome) et un effet bathochrome ($29 \leq -\Delta\nu \leq 71$), excepté les carbohydrazones des benzaldéhyde, nitrobenzaldéhydes (*o*, *m*, *p*) et alkylphénylcétones orthosubstituées ([8]) ou non pour lesquelles l'effet est hypsochrome ($9 \leq \Delta\nu \leq 100$). Ceci montre, entre autres, que l'interpolation du groupement HN.CO.NH entre les deux azotes des azines aromatiques est accompagnée, en général, par la diminution de l'interaction spectrale ([9])

des deux aryles, en accord avec ce qu'il était à pressentir d'après la diminution de leur distance « effective ». Ainsi par exemple l'interaction spectrale entre les effets d'anticonjugaison des méthylations effectuées sur le CH des benzylidènes de la bis-benzylidène-carbohydrazide est négligeable, contrairement à ce qu'on constate dans le cas de la benzaldazine.

4° Les relations spectrales précédentes sont, en général, valables pour les composés isologues des (I) et (II) [Remplacement du O du CO par S, Se, NH et ses dérivés (OH, alkylés, arylés, etc.) etc.] (recherches inédites).

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine de validité des relations précédentes.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, p. 427; 1949, p. 410; 1950, p. 504 et 690; 1952, p. 446; 1954, p. 1391; 1955, p. 659; 1957, p. 1242; 1967, p. 84. — *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 684; 226, 1948, p. 189; 228, 1949, p. 233; 254, 1962, p. 501; séries C : 264, 1967, p. 417, 782, 2067; 267, 1968, p. 253; 268, 1969, p. 1703; 269, 1969, p. 248 et recherches inédites.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/1000, N/10 000, N/20 000, N/30 000 et N/50 000.

(3) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Le point de fusion lent (point de transformation) varie, souvent, plus ou moins faiblement avec les conditions de mesure.

(4) Les composés étudiés purifiés par cristallisation dans l'alcool à 95° ou dans d'autres solvants indiqués se présentent sous forme d'aiguilles ou prismes incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S, Cl) est en accord avec leur formule élémentaire. La bibliographie des composés connus sera donnée dans un mémoire ultérieur.

(5) Excepté, évidemment, des modifications *dissemblables* des chromophores principaux.

(6) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 973 et 979; *Comptes rendus*, séries C : 268, 1969, p. 730; 269, 1969, p. 248 et recherches inédites.

(7) L'effet spectral étudié ici est limité à celui sur les bandes « benzéniques » principales A au-deçà de 1300, sauf indication contraire.

(8) Substituant *transparent*.

(9) A savoir diminution des interactions des effets spectraux de conjugaison et d'anticonjugaison des substitutions effectuées symétriquement sur les deux benzylidènes de la benzaldazine.

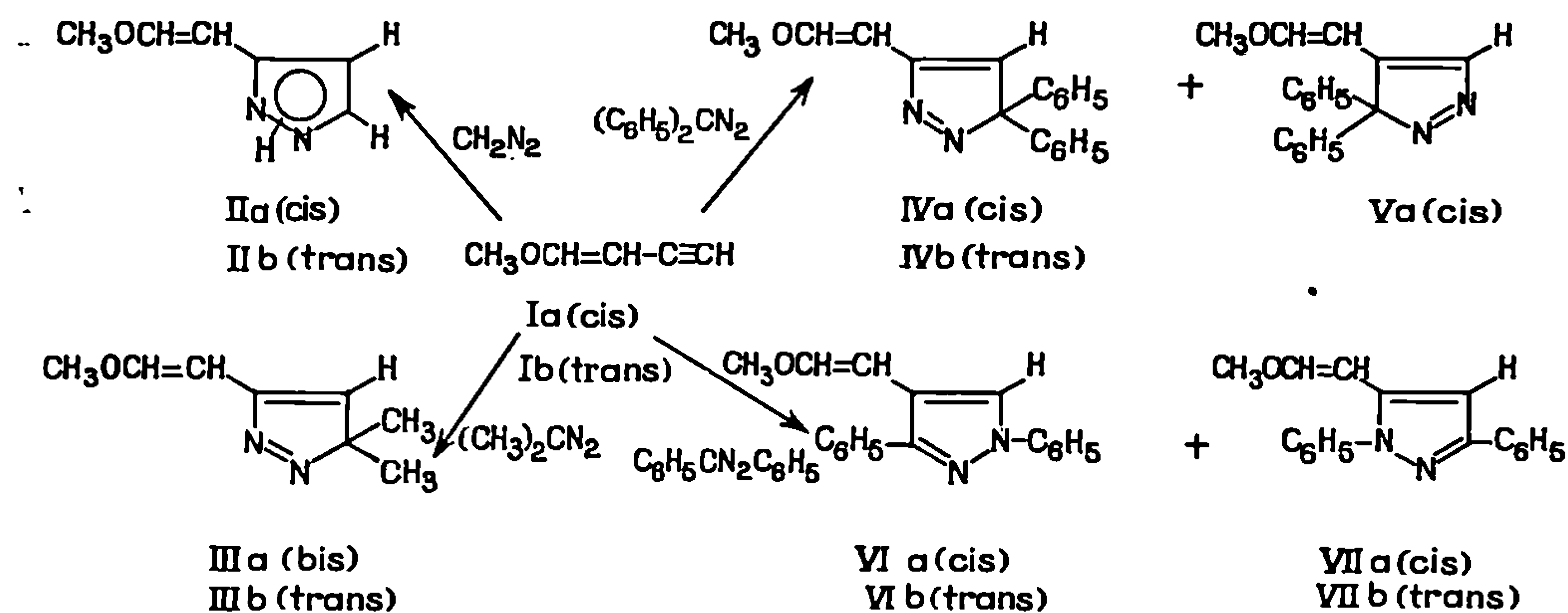
(*Laboratoire de Chimie organique I*
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques cycloadditions dipolaires-1.3 aux méthoxybuténynes.* Note (*) de MM. **Michel Noël, Yen Vo-Quang** et Mme **Liliane Vo-Quang**, présentée par M. Henri Normant.

La cycloaddition dipolaire des diazoalcanes et de la diphénylnitrilimine se fait sur la triple liaison des méthoxybuténynes *cis* (I*a*) et *trans* (I*b*). En général, un seul hétérocycle (II, III, IV*b*) est obtenu avec les diazoalcanes. Dans le cas de la diphénylnitrilimine, comme dans celui de l'ényne *cis* et du diphényldiazométhane, il se forme deux isomères correspondant à deux sens d'addition opposés (IV*a*, V*a*, VI, VII).

Dans l'addition dipolaire-1.3 de diazoalcanes aux énynes conjugués, la littérature semble montrer que le site réactif dépend de la nature et du nombre des substituants du dipolarophile et de l'encombrement du dipolaire. Avec les carbures, à l'exception du vinylacétylène ([1]), la triple liaison non substituée est plus dipolarophile que la double liaison disubstituée [([2]), ([3])]. Celle-ci est attaquée préférentiellement dans le méthylbutényne ([3]) et quand elle est activée par conjugaison avec un groupement attracteur [([4]), ([5]), ([6])] à moins que la triple liaison ne soit soumise à la même activation ([7]). La diphénylnitrilimine, dans les exemples connus, réagit exclusivement avec la double liaison de l'ényne conjugué quel que soit le substituant de la fonction acétylénique [([8]), ([9])]. Seule la hexen-4 yne-1 one-3 donne un produit de diaddition ([10]).

La présente Note concerne la réactivité d'énynes monosubstitués par un groupement donneur. Les deux méthoxy-1 buten-1 ynes-3 *cis* (I *a*) et *trans* (I *b*) ont été opposés aux diazoalcanes et à la diphénylnitrilimine.



L'ényne (0,01 mole) est traité par une solution équimoléculaire de diazoalcane dans l'éther, ou l'éther de pétrole, à température ambiante

et à l'abri de la lumière, pendant 5 à 30 jours. La diphénylnitrilimine [11] réagit *in situ* sur l'ényne en solution benzénique. Les produits obtenus sont isolés par chromatographie sur colonne d'alumine.

Dans tous les cas, on n'a observé que des cycloadditions à la triple liaison des méthoxybuténynes conduisant à la formation de méthoxy-vinylpyrazoles (II, VI, VII) et de méthoxyvinylpyrazolénines (III, IV, V). Le nombre et la structure des isomères formés dépendent de la stéréochimie du dipolarophile et de l'encombrement du dipolaire.

Les méthoxybuténynes *cis* (I *a*) et *trans* (I *b*) donnent chacun un seul produit d'addition avec le diazométhane et le diazopropane ainsi que l'ényne *trans* (I *b*) avec le diphényldiazométhane. On obtient respectivement avec un rendement voisin de 50 %, les méthoxyvinyl-3 (5) pyrazoles *cis* (II *a*) et *trans* (II *b*), les diméthyl-3,3 méthoxyvinyl-5 pyrazolénines *cis* (III *a*) et *trans* (III *b*) et la diphényl-3,3 méthoxyvinyl-5 pyrazolénine *trans* (IV *b*).

Le méthoxyvinyl-3 (5) pyrazole *trans* (II *b*) est obtenu dans le même temps avec un rendement environ deux fois plus grand que son isomère *cis* (II *a*).

Dans tous ces composés, l'addition se fait dans un seul sens, le carbone du diazoalcane se fixant sur le carbone acétylénique terminal. Ce sens est à rapprocher de celui qui a été précemment observé pour les énynes méthylés à la double liaison ou les éthynylcycloalcènes [[2], [3]]. L'existence d'un produit unique a été confirmée par l'étude du mélange brut.

Les structures des hétérocycles obtenus ont été établies sur la base de leur examen en spectrométrie moléculaire. Outre les couplages *cis* (J = 6,5 Hz) et *trans* (J = 13 Hz) des protons du groupe méthoxyvinyle, ils présentent en R. M. N. soit le couplage 2 Hz caractéristique des protons d'un cycle pyrazole-3 (5) substitué (II), soit un proton en position 4 des vinyl-pyrazolénines (III, IV) [3]. [$\delta\ 10^{-6}$ (JHz) : (II *a*) : 7,49 (2), 6,21 (2), 8,83; (II *b*) : 7,45 (2), 6,14 (2), 9,50; (III *a*) : 6,90; (III *b*) : 6,26; (IV *b*) : 6,76].

La cycloaddition du méthoxybutényne *cis* (I *a*) avec le diphényldiazo-méthane d'une part, des deux isomères *cis* (I *a*) et *trans* (I *b*) avec la diphénylnitrilimine d'autre part, conduit à deux produits correspondant à deux sens d'addition opposés : les méthoxyvinyldiphényl-3,3 pyrazolénines (IV *a*, V *a*) et les méthoxyvinyldiphényl-1,3 pyrazoles (VI, VII) [Rdt %, F°C : (IV *a*) : 27,184; (V *a*) : 18,128; (VI *a*) : 43,71; (VI *b*) : 36, huile; (VII *a*) : 47, huile; (VII *b*) : 44, huile].

Les spectres R. M. N. de ces composés sont en accord avec les structures proposées. Les déplacements chimiques des protons en position 4 et 5 des cycles pyrazoléniques peuvent être rapprochés de ceux des aryl-1 phényl-3 pyrazoles [12]. En outre, dans la pyrazolénine (V *a*), le proton

du cycle résonne à $7,43.10^{-6}$, ce qui lui a fait attribuer la position 5 la plus probable. Une confirmation de cette attribution est en cours d'étude.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) A. T. Troshchenko et A. A. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.R.*, 119, 1958, p. 292; *Chem. Abst.*, 52, 1958, p. 11 015 *d*.
(2) G. F. Bettinetti, G. Desimoni et P. Gruenanger, *Gazz. Chim. Ital.*, 94, 1964, p. 91.
(3) L. Vo-Quang, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 642.
(4) J. Castaner, J. Castells et J. Pascual, *Ann. Real. Soc. Espa. Fis. Quim.*, 55 B, 1959, p. 739.
(5) J. Castells, R. Mestres et J. Pascual, *Ann. Real. Soc. Espa. Fis. Quim.*, 60 B, 1964, p. 803.
(6) H. Reimlinger et C. H. Moussebois, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 1805.
(7) H. Reimlinger, J.J.M. Van de Walle, A. Van Overstraeten, *Ann.*, 720, 1968, p. 124.
(8) V. N. Chistokletov et A. A. Petrov, *Zh. Obsh. Khim.*, 33, 1963, p. 3558; *Chem. Abst.*, 60, 1964, p. 8016 *g*.
(9) S. I. Radchenko, V. N. Chistokletov et A. A. Petrov, *Zh. Orga. Khim.*, 1, 1965, p. 51; *Chem. Abst.*, 62, 1965, p. 14 652 *f*.
(10) G. N. Bondarev, V. A. Ryzhov, V. N. Chistokletov et A. A. Petrov, *Zh. Orga. Khim.*, 3, 1967, p. 821; *Chem. Abst.*, 67, 1967, p. 73 549 *d*.
(11) R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer, *The Chemistry of alkenes*, Interscience Publishers, 1964, p. 806.
(12) N. T. Duc, *Thèse*, Montpellier, 1966, p. 192.

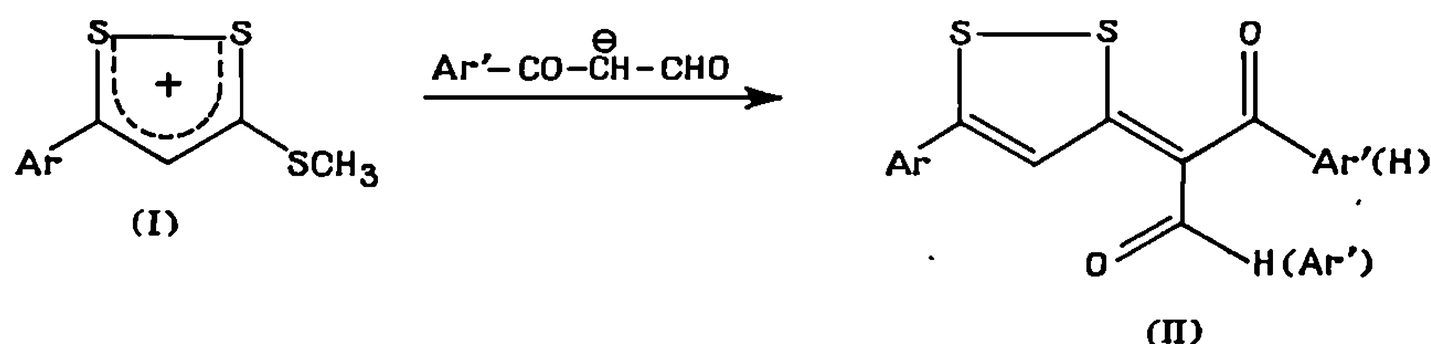
(Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'E.N.S.C.P.,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aryl-3 (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals*. Note (*) de MM. **Jean Bignebat** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation d'aldéhydes β-cétoniques sodés sur des iodures d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium conduit aux aryl-3 (aryl-5 dithiolè-1.2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals et permet d'identifier les mêmes composés obtenus par oxydation de diaryl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène carbaldéhydes-3 d'une part et par formylation d'α-aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3) acétophénones, d'autre part.

La formylation ([1]) de diaryl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalènes dissymétriquement substitués dans les positions 2 et 5 peut, *a priori*, fournir deux aldéhydes isomères, le groupement CHO pouvant se fixer en 3 ou en 4. L'identification des composés obtenus nécessitait de se procurer au préalable des aryl-3 (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals (II) de structure bien établie.

a. Les iodures d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium (I) ([2]) réagissent, en solution éthanolique, sur les dérivés sodés d'aryl-3 oxo-3 propanals :



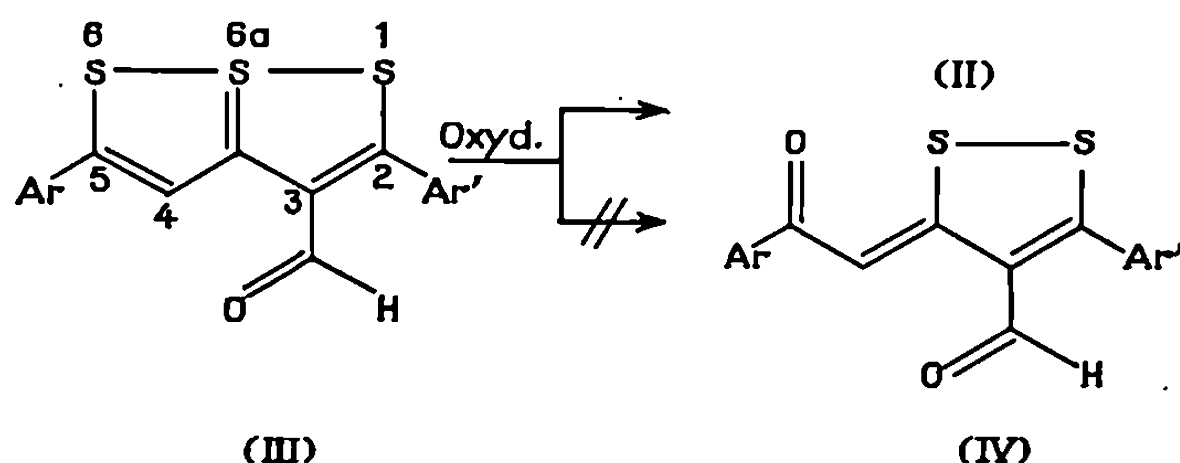
La réaction de condensation des composés à méthylène actif sur les sels de dithiolylium a fait l'objet de nombreux travaux. Elle a été appliquée en particulier aux β-dicétones ([3]) mais ne semble pas avoir été étendue aux aldéhydes β-cétoniques.

Par cette méthode nous avons préparé les composés suivants :

(II *a*) Ar = Ar' = C_6H_5 ;
(II *b*) Ar = Ar' = *p*-$CH_3C_6H_4$;
(II *c*) Ar = Ar' = *p*-$CH_3OC_6H_4$;
(II *d*) Ar = C_6H_5, Ar' = *p*-$CH_3OC_6H_4$;
(II *e*) Ar = *p*-$CH_3C_6H_4$, Ar' = C_6H_5 ;
(II *f*) Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, Ar' = C_6H_5 ;
(II *g*) Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, Ar' = *p*-$CH_3C_6H_4$.

b. L'oxydation douce des trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalènes épargne habituellement un cycle dithiolique ([4]). Dans le cas des diaryl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène carbaldéhydes-3 (III) ([5]), on pouvait envisager le remplacement par l'oxygène soit de l'atome de soufre en position 1,

soit de l'atome de soufre en position 6. L'oxydation de (III) par l'acétate mercurique dans l'acide acétique ou par l'acide peracétique dans l'acétone fournit les composés (II) à l'exclusion des composés (IV) :



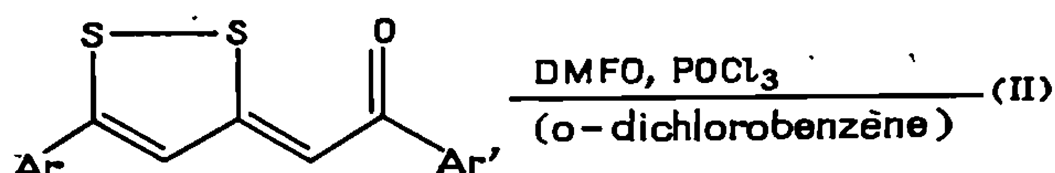
Les composés (II *a*) et (II *b*) résultant de l'oxydation ont été identifiés au moyen des composés fournis par la première méthode par identité de points de fusion et idendité de spectres infrarouges.

Les rendements de préparation sont rassemblés dans le tableau I :

TABLEAU I.

	Oxydation par	
	l'acétate mercurique (%).	l'acide peracétique (%).
(II *a*)	25	55
(II *b*)	35	70

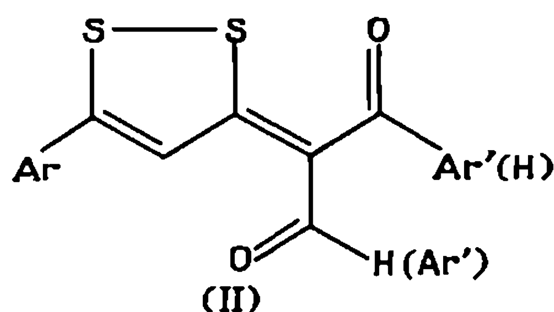
c. Enfin la formylation selon Vilsmeier-Haack de deux α-(*aryl*-5 dithiole-1.2 ylidène-3) acétophénones produit également les composés (II). Nous n'avons pas isolé de composés du type (IV) correspondant au greffage du groupement formylé sur la position libre du cycle dithiolique.



(II *a*) et (II *c*) ont été identifiés par leurs points de fusion et leurs spectres infrarouges.

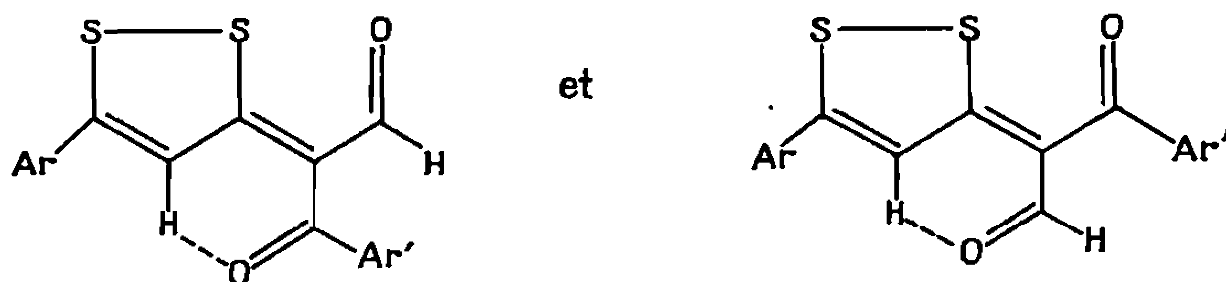
Les composés (II) ont été purifiés par chromatographie sur alumine suivie de cristallisations dans l'éthanol ou le mélange éthanol-benzène : ils se présentent sous forme de cristaux jaunes ou jaune orangé. Le tableau II rassemble les points de fusion et rendements de ces composés (les rendements indiqués concernent la première méthode de préparation). De bonnes analyses ont été obtenues pour tous les composés décrits.

TABLEAU II.



	Ar.	Ar'.	Formule brute.	F (°C).	Rdt (%).
a.......	C_6H_5	C_6H_5	$C_{18}H_{12}O_2S_2$	174	18
b.......	*p*-$CH_3C_6H_4$	*p*-$CH_3C_6H_4$	$C_{20}H_{16}O_2S_2$	155	41
c......	*p*-$CH_3OC_6H_4$	*p*-$CH_3OC_6H_4$	$C_{20}H_{16}O_4S_2$	150–152	17
d.......	C_6H_5	*p*-$CH_3OC_6H_4$	$C_{19}H_{14}O_3S_2$	166–168	18
e......	*p*-$CH_3C_6H_4$	C_6H_5	$C_{10}H_{14}O_2S_2$	174–176	36
f......	*p*-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	$C_{19}H_{14}O_3S_2$	122	37
g.......	*p*-$CH_3OC_6H_4$	*p*-$CH_3C_6H_4$	$C_{20}H_{16}O_3S_2$	166	60

SPECTRES DE R. M. N. DE (II). — Les spectres de R. M. N. font apparaître dans la région 9 à $10 . 10^{-6}$, quatre signaux sans couplage apparent. Il semble qu'on puisse attribuer ces signaux aux protons aldéhydiques et dithioliques en supposant qu'à la température ordinaire, en solution dans le deutériochloroforme, (II) existe sous deux formes isomères :



(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1129.

(2) Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 700.

(3) Y. MOLLIER, F. TERRIER et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1778.

(4) E. KLINGSBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3244.

(5) J. BIGNEBAT et H. QUINIOU, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 180.

(Laboratoire de Chimie organique II,
Faculté des Sciences,
38, boulevard Michelet,
44-Nantes,
Loire-Atlantique.)

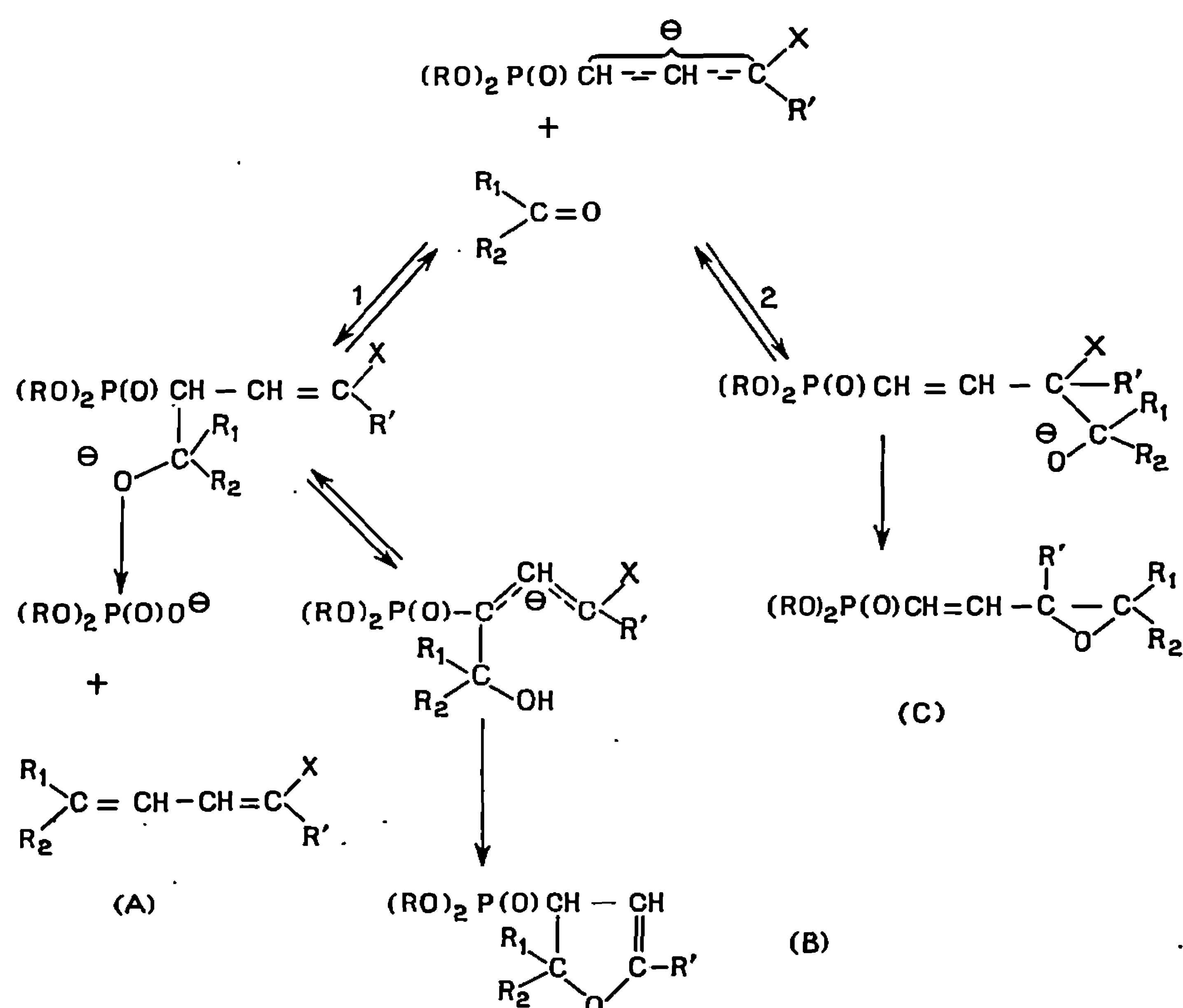
CHIMIE ORGANIQUE. — *Carbanions allyliques halogénés. Synthèse d'halogénodiènes et de composés cycliques oxygénés à partir de phosphonates.* Note (*) de M. **Gilbert Lavielle**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition de composés carbonylés sur les sites 1 ou 3 des carbanions issus de phosphonates γ-halogéno-β-éthyléniques peut fournir suivant les conditions, des halogénodiènes avec de bons rendements, ou des hétérocycles oxygénés.

Les anions dont la charge négative est délocalisée par mésomérie, présentent une double réactivité, sur les pôles 1 et 3. Ainsi, les nombreux travaux sur les carbanions énolates font ressortir ces caractères.

Les carbanions allyliques possèdent évidemment cette double réactivité sans que les facteurs qui déterminent l'attaque sur un pôle ou l'autre apparaissent toujours clairement ([1]).

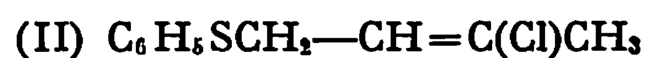
Tableau I.



Dans le cas des carbanions de phosphonamides allyliques Corey suppose que ces facteurs sont surtout d'ordre stérique ([2]).

Notre étude concerne de tels systèmes allyliques porteurs d'un halogène sur le carbone 3 (I et II). L'instabilité des anions correspondants nuit cependant à l'établissement des bilans réactionnels.

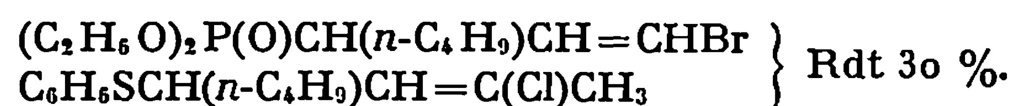

(I) $(RO)_2P(O)CH_2—CH=C(X)R'$


(II) $C_6H_5SCH_2—CH=C(Cl)CH_3$


(*a*) X=Cl, $R'=CH_3$


(*b*) X=Br, R'=H

ALCOYLATION. — Les carbanions de (I) et (II) formés par action du *n*-butyllithium dans le THF à basse température (— 30 à —80°) sont alcoylés par l'iodure de butyle sur le carbone 1.



$$\left.\begin{array}{l}(C_2H_5O)_2P(O)CH(n\text{-}C_4H_9)CH{=}CHBr\\ C_6H_5SCH(n\text{-}C_4H_9)CH{=}C(Cl)CH_3\end{array}\right\}\ \text{Rdt 30 \%.}$$

ADDITION DES COMPOSÉS CARBONYLÉS. — L'action de l'hydrure de sodium dans le diméthoxyéthane (DME) en présence d'aldéhyde donne trois produits (3) (tableau I).

La fermeture en époxyde C, après addition sur le carbone 3 se fait par une voie classique analogue à la réaction de Darzens (4).

TABLEAU II.

Carbonyle.	Diène.	Rdt %.
p-$CH_3OC_6H_4CHO$	p-$CH_3OC_6H_4$—CH=CH—CH=C(Cl)CH_3	10
C_6H_5CHO	C_6H_5—CH=CH—CH=C(Cl)CH_3	37
cyclohexanone (=O)	cyclohexylidène=CH—CH=C(Cl)CH_3	49
$(CH_3)_2CH$—CHO	$(CH_3)_2CH$—CH=CH—CH=C(Cl)CH_3	65
$(CH_3)_3C$—CHO	$(CH_3)_3C$—CH=CH—CH=C(Cl)CH_3	64

Les chlorodiènes A issus de la condensation sur le carbone 1 ne sont obtenus avec de bons rendements que pour (I *a*). Une plus grande réactivité du composé carbonylé semble favoriser la formation de l'oléfine (tableau II).

TABLEAU III.

N°	Hétérocycles B et C.		Rdt %. global.	B. %	B. $\delta^{31}P.10^{-6}$ (*)	C. %	C. $\delta^{31}P.10^{-6}$
1.	R = C_2H_5; R' = H	R_1 = H; R_2 = C_6H_5	63	65	—27,2	35	—15,9
2.	R = C_2H_5; R' = CH_3	R_1 = H; R_2 = C_6H_5	51	35	—28	65	—16,9
3.	R = C_2H_5; R' = CH_3	R_1 = H; R_2 = p-ClC_6H_4	40	35	—27,3	65	—16,6
4.	R = C_2H_5; R' = CH_3	R_1 = H; R_2 = p-$CH_3OC_6H_4$	34	35	—28,2	65	—16
5.	R = CH_3; R' = CH_3	R_1 = H; R_2 = C_6H_5	25	–	–	100	—19,6

(*) Par rapport à PO_4H_3 externe.

(**) Les essais 1 et 5 sont effectués dans le diméthoxyéthane, la base utilisée étant l'hydrure de sodium.

Les essais 2, 3 et 4 sont effectués dans l'éthanol, la base étant l'éthylate de sodium.

En milieu protonique (par action du couple éthylate de sodium-éthanol), on observe la formation presque exclusive des hétérocycles B et C (tableau III).

La décomposition de l'alcoolate (intermédiaire de la réaction de Horner) par attaque de l'oxanion sur le phosphore est ralentie dans ce cas, l'éthanol solvatant ou reprotonant partiellement ce dernier.

En définitive, la prévision d'une attaque préférentielle en 1 ou 3 est difficile, d'autant plus que la formation de chaque intermédiaire peut être réversible. [La réversibilité de l'addition des composés carbonylés a été montrée, quand les anions de départ sont stables, dans cas de la réaction de Darzens ([5]) et plus récemment dans le cas de la réaction de Horner ([6]).]

Des travaux sont en cours pour orienter spécifiquement ces réactions.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

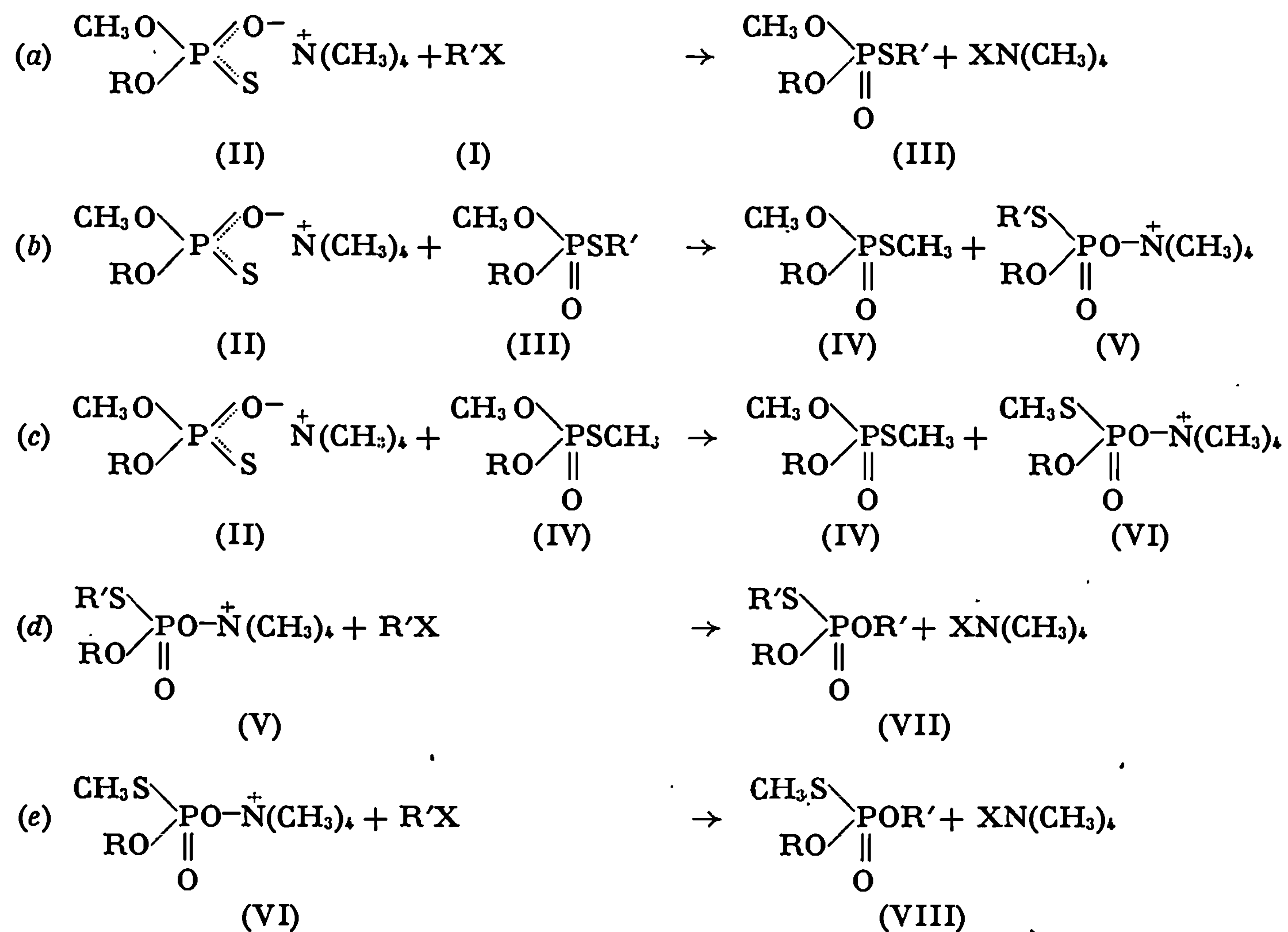
([1]) D. Seebach, *Synthesis*, 1, 1969, p. 17.
([2]) E. J. Corey et D. E. Cane, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 3053.
([3]) G. Lavielle, *Thèse*, Paris, juin 1969.
([4]) A. V. Shehelkunov, *Zh. Obshch. Khim.*, 37, 1967, p. 2789.
([5]) H. E. Zimmermann et L. Ahramasian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5459.
([6]) D. Danion et R. Carrie, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 735.

*(Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Paris,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des halogénures d'alcoyles sur les dialcoyl thiophosphates de tétraméthylammonium.* Note (*) de MM. Nguyen Thanh Thuong, Gérard Mavel et Pierre Chabrier, présentée par M. Henri Normant.

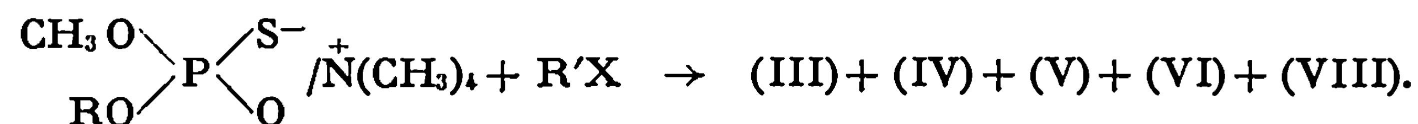
Les auteurs montrent que l'action des halogénures d'alcoylès sur les sels des dialcoylthiophosphates est souvent complexe. Dans quelques cas, les principaux produits résultant de cette réaction ont pu être identifiés après isolement ou par leur spectre de R. M. N.

Dans une Note précédente ([1]), il a été montré par des études cinétiques que la réaction entre un halogénure d'alcoyle (I) et le sel d'un diester de l'acide thiophosphorique (II) conduit, le plus souvent, selon la nature des réactants [(II) + (I)], à des mélanges de dérivés trisubstitués [(III), (IV), (VII) et (VIII)] formés selon les équations (*a*), (*b*), (*c*), (*d*), (*e*) :



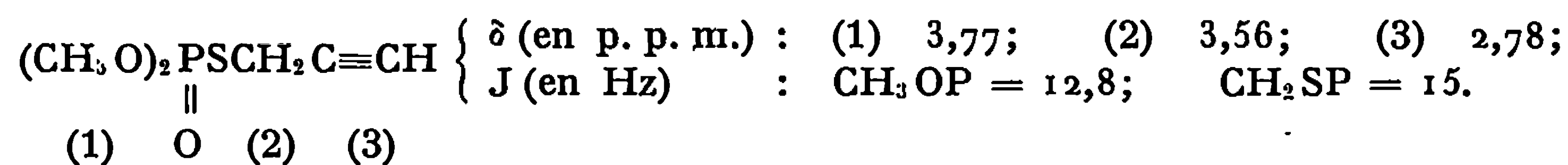
Dans cette Note nous indiquerons, dans quelques cas, la structure et la proportion de composés formés au cours de l'action de (I) sur (II) qui ont pu être identifiés.

Le tableau ci-après présente quelques résultats obtenus.

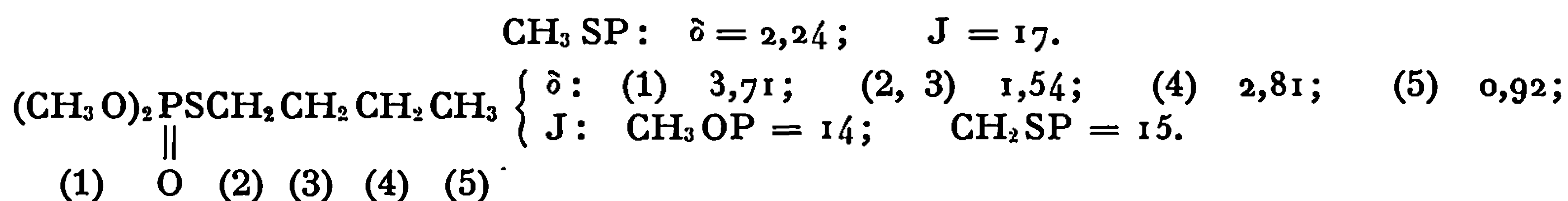


					Proportions approximatives de composés identifiés (%).				
Ex.	RO.	R'X.	Conditions opératoires.		(III).	(IV).	(V).	(VI).	(VIII).
1...	CH_3O	$BrCH_2C{\equiv}CH$	4 h à 20°		85	Non identifiés			–
2...	CH_3O	BrC_4H_9n	1	65	70	15 (IV+VIII)	–	–	–
3...	CH_3O	ClC_4H_9n	8	65	Non identifié	25	60 (V+VI)	–	–
4...	C_6H_5O	$ClCH_2C_6H_5$	2	65	65	15	–	–	1,5
5...	p-$NO_2C_6H_4O$	$ClCH_2C_6H_5$	30	80	Non identifié	15	50 (V+VI)	–	–

L'examen de ce tableau montre que la réactivité de R'X et de (III) conditionne l'importance de la réaction principale et celle des réactions secondaires si R'X est beaucoup plus réactif que (III), on observe essentiellement la réaction (*a*). En effet, pour l'exemple 1, le composé obtenu du type (III) avec un rendement de 85 % ($É_{0,05}$ 70°, n_D^{20} — 1,4924) a un spectre de résonance magnétique protonique montrant l'absence totale du doublet correspondant au racidal CH_3SP [$\delta(CH_3S\text{-}P)$: $2,3.10^{-6}$ [(2), (3)]



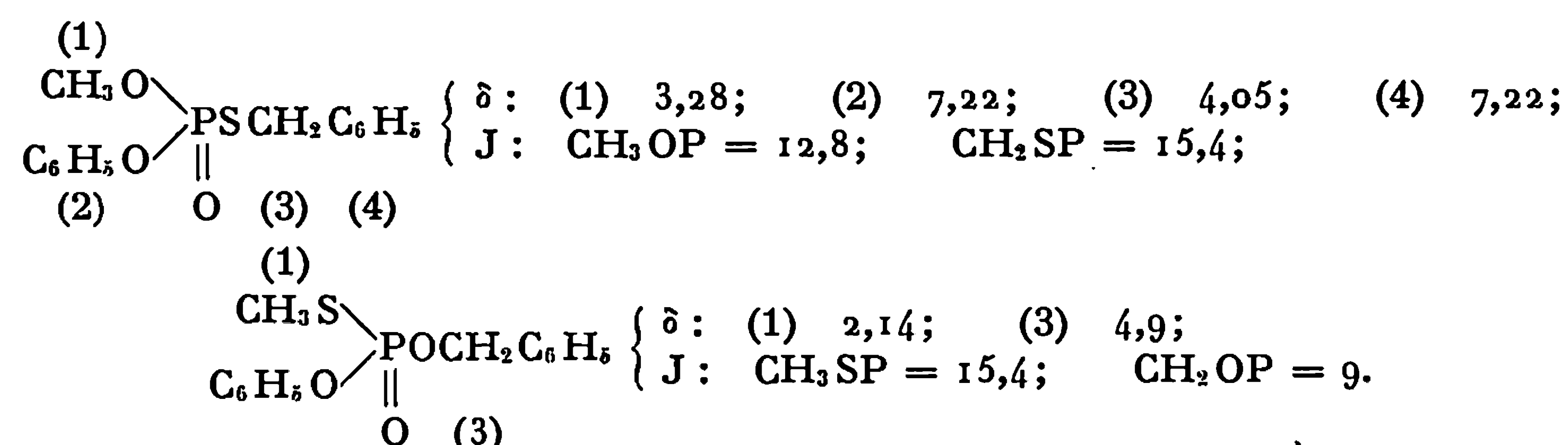
Dans l'exemple 2, on observe que la réaction (*a*) s'accompagne de réactions secondaires. Ainsi, il se forme à côté du O, O-diméthyl-S-*n* butyle phosphate (70 %, $É_{15}$ 126-129°C, n_D^{20} 1,4636) environ 15 % de triesters renfermant le radical CH_3SP dont les effets δ et J sont les suivants :



Exemple 3. — Lorsque l'halogénure utilisé est peu réactif par rapport au triester comme dans le cas du chlorure de *n*-butyle les réactions (*b*) et (*c*) deviennent prédominantes conduisant ainsi au O-O-S triméthylphosphate [25 %, n_D^{20} 1,4605 (4)] et un mélange de sels de diesters [15 %, $(CH_3O)_2$ $P(O, S)^-$ dosable par idodométrie (5) et 60 % $(CH_3S)(CH_3O)P(O)O^-$ et $(CH_3O)(nC_4H_9S)P(O)O^-$].

Exemple 4. — L'action du chlorure de benzyle sur le O-méthyle-O-phénylthiophosphate de tétraméthylammonium conduit à 15 % de O, S-diméthyl-O-phénylphosphate [$É_{0,05}$ 107°C, n_D^{20} 1,5388, littérature (6) $É_{0,005}$ 88-90°C, n_D^{20} 1,5367] et un mélange de 65 % d'O-méthyl-

O-phényl-S-benzyl-phosphate et 1,5 % de S-méthyl-O-phényl-O-benzyl-phosphate ($É_{0,05}$ 154-163°C, n_D^{20} 1,5750).



Exemple 5. — Lorsqu'on remplace le radical phényle par le radical *p*-nitrophényle beaucoup plus accepteur d'électrons, le pouvoir méthylant du O-méthyl-O-(*p*-nitrophényl)-S-benzyl-phosphate formé devient important, conduisant ainsi pratiquement au O, S-diméthyl-*p*-(nitrophényl)-phosphate (15 %, n_D^{20} 1,563 au lieu de n_D^{20} 1,5621) [7] et du S-méthyl-O-(*p*-nitrophényl) phosphate de tétraméthylammonium (50 %, F 206°C, littérature [6]; F 202-208°C).

Ces nouveaux exemples confirment et précisent les résultats présentés dans notre Note précédente [1].

(*) Séance du 15 décembre 1969.

[1] N. T. Thuong, P. Chabrier, N. H. Phuong et M. J. Ferrer, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1714.

[2] G. Mavel et G. Martin, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 762.

[3] G. Mavel, R. M. Favelier et N. T. Thuong, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1692.

[4] P. Chabrier et N. T. Thuong, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3738.

[5] N. T. Thuong et J. P. Chabrier, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

[6] G. Hilgetag, G. Lehmann, A. Martini, G. Schranm et H. Teichmann, *J. Prakt. Chem.*, 8, 1959, p. 207.

[7] J. Cheymol, P. Chabrier, N. T. Thuong, R. Rioult et R. Goyer, *Med. Pharmacol. exp.*, 14, 1966, p. 305.

(C. N. R. S., Centre Marcel Delépine, Chimie organique du Phosphore, 45-Orléans-la-Source, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés organomagnésiens sur les cétones. Influence des alcoolates dans la réaction entre la diisopropyleétone et le bromure de n-propylmagnésium.* Note (*) de MM. **Maurice Chastrette** et **Roger Amouroux**, présentée par M. Henri Normant.

L'orientation de la réaction entre la diisopropylcétone et le bromure de *n*-propylmagnésium dépend de la compétition entre les constituants du réactif de Grignard et les alcoolates formés dans la réaction. La réactivité de quelques alcoolates a été reliée à leur structure, et le caractère particulier de l'alcoolate de réduction a été mis en évidence.

L'influence des alcoolates formés lors de l'action des composés organomagnésiens sur les cétones a été mise en évidence, en particulier par Anteunis et d'Hollander [1]. Nous avons entrepris une étude systématique de cette influence et présentons ici les résultats relatifs au système diisopropylcétone-bromure de *n*-propylmagnésium.

Ayant constaté qu'une interprétation basée uniquement sur les résultats obtenus en fin de réaction peut conduire à des conclusions erronées, nous avons déterminé les pourcentages d'addition et de réduction à divers stades de la réaction. Nous disposons ainsi de deux informations supplémentaires importantes : l'évolution du taux de réduction et sa valeur en début de réaction.

Résultats. — Les expériences ont été effectuées dans l'éther éthylique, à 20°C, en additionnant la solution de diisopropylcétone à un excès de magnésien de concentration molaire, pendant environ 1 h. Dans certaines réactions, un alcoolate additionnel a été formé, *in situ*, par action directe de l'alcool correspondant sur le réactif de Grignard.

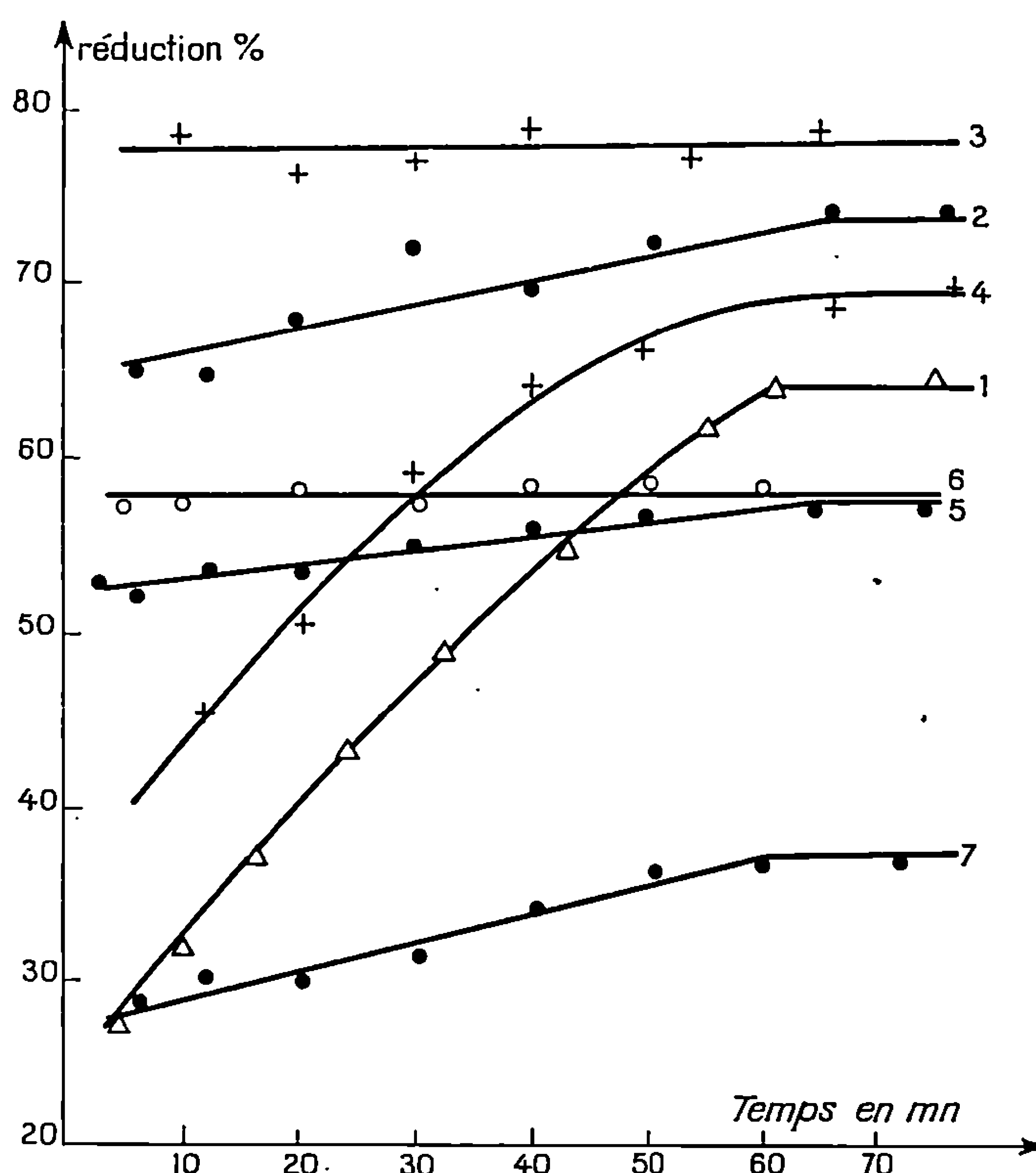
Dans les divers échantillons prélevés en cours de réaction, les pourcentages molaires des alcools d'addition et de réduction ont été déterminés par la mesure de la surface des pics obtenus en chromatographie en phase vapeur, sur une colonne SE 30, après étalonnage préalable. La quantité d'énolisation est toujours très faible (< 2 %). L'erreur relative est inférieure à 3 %. Un étalon interne (*p*-xylène) a été nécessaire pour apprécier la quantité d'alcool formé dans les cas où nous avons introduit, au départ, soit l'alcool de réduction, soit l'alcool d'addition.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. Les courbes de la figure représentent la variation du pourcentage de réduction en fonction du temps dans chaque réaction.

Discussion. — Nous considérons le réactif de Grignard comme un mélange des entités RMgX, R_2Mg et MgX_2 en proportions définies par l'équilibre de Schlenk :



$$2RMgX \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2.$$



Variation du taux de réduction en fonction du temps.

Influence des alcoolates dans la réaction diisopropylcétone-bromure de n-propylmagnésium.

N°	Alcool ajouté.	Rapports cétone/RMgX/alcool.	Après 5 mn de réaction. % Red.	% Add.	En fin de réaction. % Red.	% Add.
1	Aucun	1/2/0	28	72	62	38
2	$i\text{-}Pr_2CHOH$	1/3/1	67	33	73	27
3	»	1/3/1,5	77	23	77	23
4	$i\text{-}Pr_2—C(OH)—nPr$	1/3/1	40	60	69	31
5	Butanol-1	1/3/1	52	48	57	43
6	»	1/3/1,5	57	43	57	43
7	Aucun	1/10/0	28	72	36	64

Dans l'éther éthylique, cet équilibre est fortement déplacé vers la gauche, si bien que la proportion de R_2Mg est faible ([2]). Cependant, il a été montré maintes fois que la réactivité du magnésien symétrique est très supérieure à celle de RMgX, de telle sorte qu'en définitive la contribution de R_2Mg à la réaction est importante ([3]).

Lors de l'action sur une cétone, RMgX conduit à des alcoolates du type $\geqslant$C—OMgX tandis que R_2Mg donne des alcoolates du type $\geqslant$C—OMgR. Nous admettons que ces derniers sont susceptibles de réagir sur la cétone, concurremment avec R_2Mg et RMgX, chacune de ces trois espèces donnant les produits d'addition et de réduction dans des proportions qui lui sont propres. L'apparition progressive d'alcoolates réactifs provoque la variation des pourcentages d'addition et de réduction au cours de la réaction. Les pourcentages observés en début de réaction (lorsqu'il y a très peu d'alcoolates) sont les mêmes dans les essais 1 et 7. Dans l'essai 1, la présence d'alcoolates réactifs en quantité croissante et relativement importante par rapport à la quantité de magnésien entraîne une grande variation du taux de réduction (*voir* courbe 1). Dans l'essai 7, les alcoolates sont toujours en présence d'un grand excès de magnésien; le taux de réduction varie peu.

Pour préciser l'influence des alcoolates, nous avons ajouté au magnésien, avant la réaction avec la cétone, un alcool R'OH. Ceci revient à introduire dans le milieu d'alcoolate réactif R'OMgR qui est probalement en équilibre avec les alcoolates non réactifs R'OMgX et $(R'O)_2Mg$. L'effet obtenu dans la réaction consécutive avec la cétone dépend de la structure de l'alcool R'OH. Nous avons été amenés à considérer trois cas :

a. R'OH est un alcool de faible encombrement stérique comme le butanol-1 (essais 5 et 6). L'alcoolate correspondant est très réactif, le taux de réduction est élevé dès le début de la réaction et varie ensuite peu ou pas du tout. Les alcoolates plus encombrés formés à partir de la cétone interviennent peu. Pour cette raison, le taux de réduction est plus faible en fin de réaction que dans l'essai 1.

b. R'OH est un alcool encombré comme le diisopropylcarbinol (essais 2 et 3). Tout se passe comme dans le cas précédent, mais l'alcoolate correspondant étant plus encombré, le taux de réduction, au début et en fin de réaction, est beaucoup plus élevé.

c. R'OH est un alcool très encombré comme le diisopropyl-*n*-propylcarbinol (essai 4). L'alcoolate correspondant ne donne probablement que le produit de réduction, mais il est peu réactif, comme le montre la comparaison des taux de réduction en début de réaction. Dans ce cas, les alcoolates formés à partir de la cétone sont plus réactifs que l'alcoolate R'OMgR et par suite le taux de réduction varie au cours de la réaction.

Ces résultats montrent que dans les conditions normales de réaction (essai 1), la variation du taux de réduction est due principalement à l'alcoolate de réduction. La réduction est donc en quelque sorte autocatalysée.

Nous avons admis que les alcoolates peuvent présenter une réactivité comparable à celle du réactif de Grignard. Cette hypothèse est en accord

avec les observations de House et Traficante ([4]). Toutefois, lorsque l'alcoolate est très encombré, sa réactivité est très faible, ce qui est conforme aux résultats obtenus par d'autres auteurs dans des études cinétiques [([5]), ([6]), ([7])].

D'autres réactions sont nécessaires pour préciser la relation entre la structure et la réactivité des alcoolates. Pour cela, nous nous proposons d'étendre notre étude à d'autres systèmes cétone-magnésien-alcoolate.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

([1]) R. D'Hollander et M. Anteunis, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 74, 1965, p. 71.
([2]) E. C. Ashby, *Quart. Rev.*, 21, 1967, p. 259.
([3]) T. Holm, *Act. Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 579.
([4]) H. O. House et D. D. Traficante, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 355.
([5]) N. M. Bikales et E. I. Becker, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 1329.
([6]) M. S. Singer, R. M. Salinger et M. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3821.
([7]) A. V. Tuulmets, *Reakt. Spos. Org. Soedin, Tartu Gos. Univ.*, 1, 1964, p. 212.

(*Laboratoire de Chimie organique physique,*
Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre-*1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effets des solvants sur l'isomérisation* syn, anti *du camphodianile*. Note (*) de M[lle] **Maya Dvolaitzky**, présentée par M. Henri Normant.

Le camphodianile-2,3, étudié par R.M.N., existe en solution dans $CDCl_3$ sous les deux configurations *syn, anti* et *anti, anti* par rapport à C_2—C_3, cette dernière étant prépondérante. Dans CCl_4 seule la configuration *syn, anti* est décelable à température ordinaire.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons décrit la préparation des dianiles d'α-dicétones par l'intermédiaire de leurs complexes **1** avec le chlorure de zinc. Nous tentons ici d'élucider la structure des isomères du camphodianile **2**, dont l'existence peut être mise en évidence par R. M. N.



Si l'on n'observe en effet par R.M.N. que les signaux d'un isomère unique *A* dans CCl_4 à température ordinaire, il apparaît dans $CDCl_3$ ceux d'un autre isomère *B* prédominant, formé aux dépens du premier. Cette transformation se traduit par l'apparition d'un méthyle fortement blindé, le méthyle-10, d'un méthyle-8 blindé dans une plus faible mesure, le méthyle-9 restant pratiquement inchangé (tableau).

TABLEAU.

Déplacements chimiques des CH_3 (δ 10^{-6}) *des camphodianiles isomères* A *et* B *dans différents solvants.*

Position des méthyles ([a]).	Isomère *A*.			Isomère *B*.		
	CCl_4.	C_6D_6.	$CDCl_3$.	CCl_4.	C_6D_6.	$CDCl_3$.
Me- 8.....	0,93	0,57	0,94	(0,80) ([b])	–	0,81
Me- 9.....	0,98	0,80	0,98	(0,98)	–	0,98
Me-10.....	1,15	1,17	1,18	(0,60)	–	0,60

([a]) L'attribution des déplacements chimiques résulte d'une étude des produits deutériés sur les méthyles-8 et 10, préparés à cette occasion.

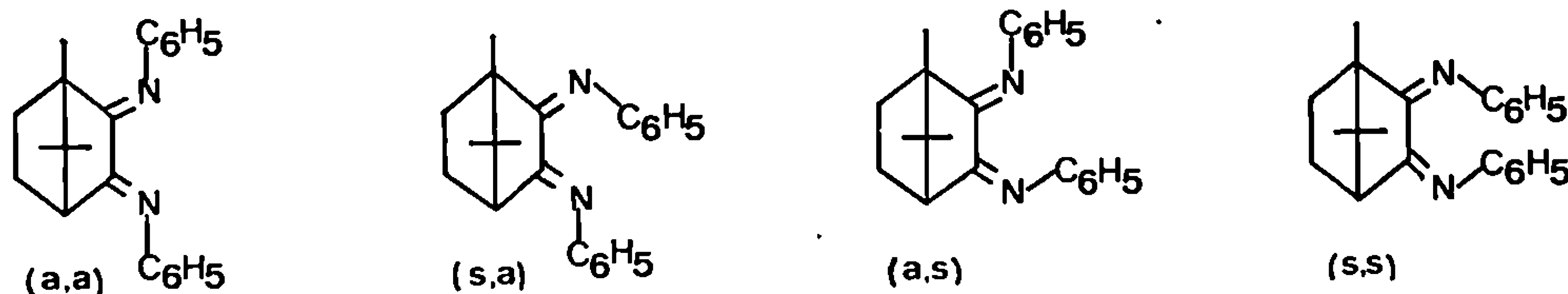
([b]) Les déplacements chimiques de l'isomère *B* dans CCl_4 sont mesurés à basse température.

Ce dédoublement est également observé dans CH_2Cl_2, MeOH et DMSO mais n'est pas décelable à température ordinaire dans des solvants tels que CCl_4, C_6H_6 ou C_5H_5N. En refroidissant, nous avons pu mettre en

évidence la présence du second isomère *B* dans CCl_4, et observé la coalescence par élévation de température de la solution chloroformique; l'évaporation du chloroforme et son remplacement par CCl_4 redonne le spectre initial; par ailleurs, la mesure des spectres ultraviolets du dianile dans CCl_4 en présence de quantités croissantes de $CHCl_3$ révèle l'existence d'un point isobestique ([2]). Tout ceci indique que la transformation $A \rightarrow B$ est réversible.

On peut admettre comme hypothèse que le processus mis en évidence par les spectres de R.M.N. est une isomérisation *syn-anti* de l'une au moins des fonctions imines du dianile **2**. On connaît en effet quelques cas où il a été possible d'observer ce phénomène [([3]) à ([7])].

Comme pour la dioxime de la camphoquinone [([8]), ([9])] quatre isomères ([10]) des camphodianiles sont théoriquement possibles :

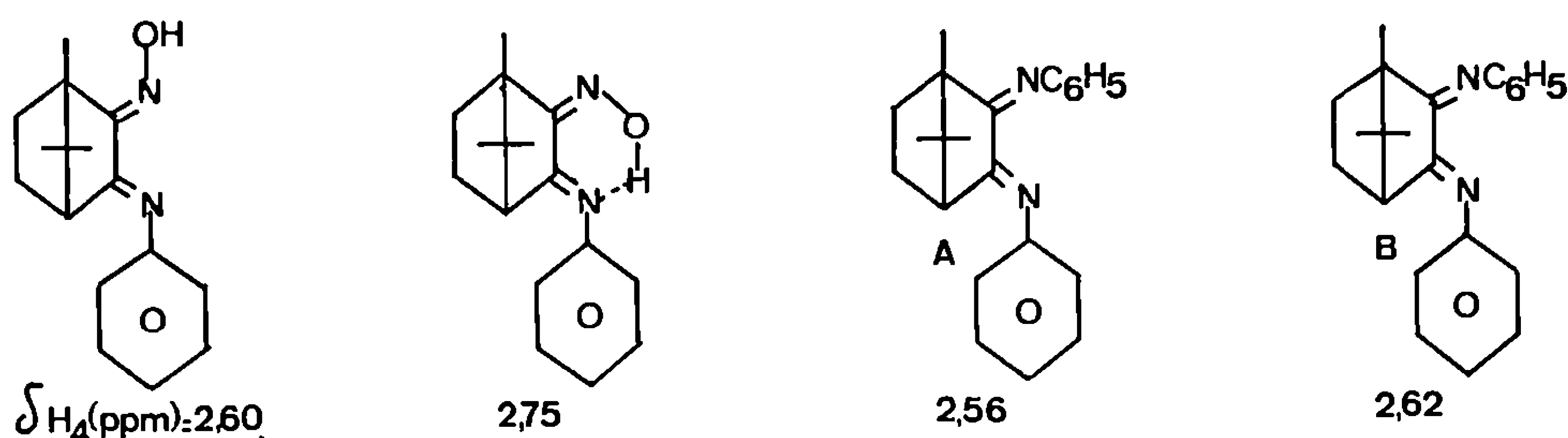


Alors que nous avons également observé l'isomérisation $A \rightarrow B$ lorsque l'on passe de CCl_4 à $CDCl_3$ pour le monoanile **3**, le monoanile **4** donne le même spectre dans les deux solvants :



Ce premier résultat indique que l'isomérie observée concerne uniquement l'anile en position 2.

Par ailleurs, les déplacements chimiques du proton situé en 4 dans les isomères *A* et *B* du dianile 2, comparés à ceux du H_4 dans les oximinoaniles étudiés par Daniel et Pavia ([9]) semblent indiquer que l'anile en position 3 est *anti* dans l'un et l'autre des isomères (*a*, *a*, ou *s*, *a*).



Cette configuration *anti* de l'anile en 3 correspond d'ailleurs vraisemblablement à la forme la plus stable [([11]), ([12])].

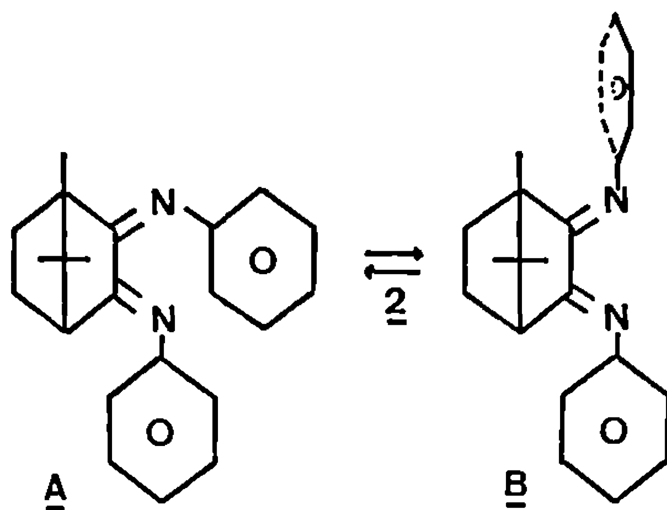
Le spectre de R. M. N. du complexe **1** dans lequel la configuration *anti, anti* est bloquée par coordination avec le métal, comporte un signal dû au méthyle-10 à $\delta = 0{,}76$ [15]; si l'on se souvient que ce même méthyle apparaît à $\delta = 0{,}60$ dans le spectre de l'isomère *B* et à $\delta = 1{,}18$ dans celui de l'isomère *A* du dianile, on peut, par analogie avec le complexe, attribuer la configuration *anti, anti* à l'isomère *B* [13].

L'examen d'un modèle du complexe **1** ou de l'isomère *anti, anti* de **2** montre une interaction stérique importante entre le méthyle-10 et le phényle de l'anile en 2, quand ce dernier est coplanaire avec les doubles liaisons C=N. Si le phényle tourne d'un angle de 90°, le méthyle-10 est alors dans le cône de blindage du phényle, ainsi que le méthyle-8, dans une région moins affectée, et le méthyle-9 n'est pas perturbé. Une telle structure permettrait d'expliquer les déplacements chimiques observés dans les spectres de R. M. N. de l'isomère *B* du dianile ($CDCl_3$) et du complexe **1** (blindage des méthyles-10 et 8).

La structure *anti, anti* de l'isomère *B* (prépondérant dans $CDCl_3$) étant établie, si l'on admet que le dédoublement des raies observé dans le spectre de R. M. N. est bien dû à une isomérisation *syn-anti*, la configuration de l'isomère *A* ne peut être que *syn, anti*. On ne peut cependant exclure que ce dédoublement corresponde à l'existence de deux formes de configuration *anti, anti*, une forme où, par suite de la complexation avec le chloroforme, le phényle de l'anile en 2 serait orthogonal et une forme à phényle sensiblement coplanaire au plan de la double liaison C=N.

En fait, l'examen des moments dipolaires mesurés dans le benzène à 25°, du camphodianile **2** et de son dérivé *p, p'*-dichloré (dont les spectres de R. M. N. indiquent qu'ils ont même configuration) montre qu'il s'agit bien d'une structure *syn,-anti* [14]. Au sein de CCl_4 où l'on n'observe également qu'un seul isomère, la configuration de *A* serait aussi *syn, anti*.

Le phénomène mis en évidence par R. M. N. est donc bien une isomérisation *syn-anti* et l'anile en 2 du camphodianile-2,3, accompagnée d'une rotation du phényle :



Si l'isomérie *syn-anti* des oximes est un phénomène bien connu, le problème de l'isomérie des imines est encore sujet à discussions [3]. Pour les camphodianiles-2,3, la nature du solvant joue un rôle déterminant sur

la valeur du rapport des abondances des isomères en présence. L'action du chloroforme pourrait s'expliquer si l'on admet une variation des énergies relatives des isomères *A* (*s*, *a*) et *B* (*a*, *a*) due aux complexes que donnent sans doute ces isomères avec le solvant.

Ainsi tandis que la N-(α-méthylbenzylidène) aniline n'existe, en solution dans le chlorobenzène, que sous la configuration *anti*, le complexe qu'elle donne avec le triméthylaluminium existe sous les deux configurations *syn* et *anti* ([12]).

(*) Séance du 15 décembre 1969.

([1]) M. Dvolaitzky, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1811.
([2]) H. H. Jaffé et M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962, p. 562.
([3]) G. Wettermark, *Svensk kem. Tidskr.*, 79, 1967, p. 249.
([4]) D. Y. Curtin, E. J. Grubbs et C. G. Mac Carty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2775.
([5]) E. Melendez, R. P. Ossorio et V. S. Del Olmo, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1727.
([6]) D. Wurmb-Gerlich, F. Vogtle, A. Mannschreck et H. A. Staab, *Liebigs Ann.*, 708, 1967, p. 36.
([7]) R. W. Layer et C. J. Carman, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1285.
([8]) M. O. Forster et T. Thornley, *J. Chem. Soc.*, 83, 1903, p. 514.
([9]) A. Daniel et A. A. Pavia, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1145.
([10]) Les aniles sont dits *syn* et *anti* par rapport à la liaison C_2—C_3.
([11]) J. M. Kliegman et R. K. Barnes, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1953 et réf. cit.
([12]) E. A. Jeffery, A. Meisters et T. Mole, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 741.
([13]) Les différences de déplacements chimiques des méthyles 8 et 10 dans le complexe 1 par rapport à l'isomère *B* du dianile 2, pourraient être dues à la mobilisation des électrons libres de l'azote dans le complexe et à l'anisotropie du zinc.
([14]) H. Lumbroso et D. M. Bertin, *Comptes rendus* (à paraître).
([15]) Les spectres de R.M.N. à température ordinaire ont été effectués sur un appareil « Perkin-Elmer » R 12; les variations de température ont été étudiées sur un appareil « Varian » HA 100. Les déplacements chimiques sont mesurés en parties par million par rapport au TMS pris comme référence interne [δ(TMS) = 0].

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones du Collège de France, associé au C.N.R.S., 11, place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alkylations d'aldéhydes par voie organostannique.* Note (*) de MM. **Yvon Odic** et **Michel Pereyre**, présentée par M. Henri Normant.

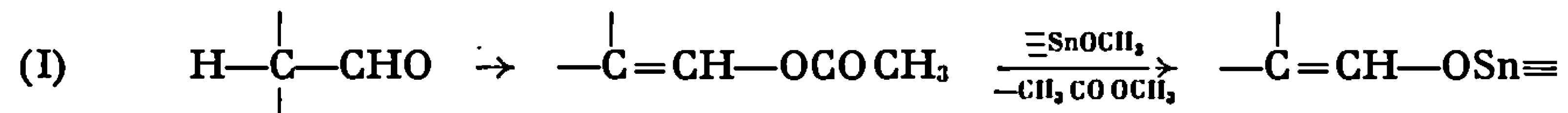
Les halogénures organiques réagissent avec les énolates stanniques, aisément obtenus à partir des aldéhydes correspondants, et conduisent à des aldéhydes α-alkylés.

Dans une Note précédente, nous avons décrit l'obtention de cétones, d'esters ou de nitriles α-alkylés par l'intermédiaires de dérivés fonctionnels organostanniques ([1]).

Nous généralisons cette méthode à la délicate alkylation des aldéhydes ([2]).

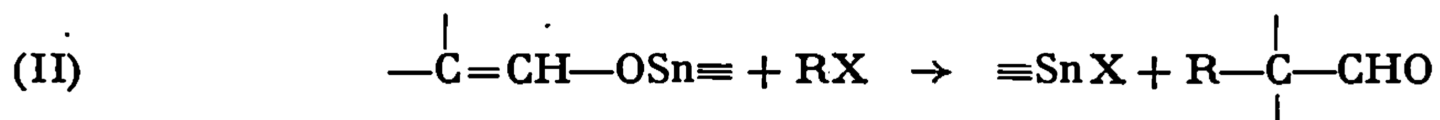
Il est facile de préparer avec des rendements très satisfaisants les énoxyétains (énolates organostanniques) du type —C=CH—OSn≡.

A cette fin, il suffit de synthétiser un acétate d'énol d'aldéhyde, et de le soumettre à une transalcoxylation avec, par exemple, un méthoxytrialkylétain ([3]) :



(I) H—C—CHO → —C=CH—OCOCH₃ $\xrightarrow[-CH_3COOCH_3]{\equiv SnOCH_3}$ —C=CH—OSn≡

Nous avons montré que ce type d'énoxyétain est susceptible de réagir avec un agent alkylant, comme dans le cas des alcoxyétains ([4]) ou des énoxyétains dérivés de cétones ([1]) :



(II) —C=CH—OSn≡ + RX → ≡SnX + R—C—CHO

Un tel ensemble [réactions (I) + (II)] constitue donc une méthode d'alkylation d'aldéhydes aisée à mettre en œuvre.

Les essais que nous avons réalisés sont rassemblés dans le tableau suivant où nous avons fait apparaître essentiellement la dernière étape de la synthèse [réaction (II)] qui seule pouvait présenter des difficultés.

Comme on peut le constater, les réactifs alkylants utilisés permettent d'obtenir d'une manière générale les aldéhydes correspondants avec des rendements satisfaisants ([5]).

	Dérivés organostanniques.	Agent alkylant.	Conditions.	Produit alkylé.	Rdt %.
1.	$(CH_3)_2C=CHOSnBu_3$	ICH_3	90°–14 h	$(CH_3)_3CCHO$	86
2.	»	IC_2H_5	120°–14 h	$C_2H_5C(CH_3)_2CHO$	59
3.	»	$ClCH_2OCH_3$	100°–16 h	$CH_3OCH_2C(CH_3)_2CHO$	92
4.	»	$BrC(CH_3)_3$	120°–16 h	–	–
5.	»	$ClCOOC_2H_5$	140°–14 h	$(CH_3)_2C=CHOCOOC_2H_5$	80
6.	$(CH_3CH_2)_2C=CHOSnBu_3$	ICH_3	90°–14 h	$CH_3C(C_2H_5)_2CHO$	82
7.	»	IC_2H_5	120°–15 h	$(C_2H_5)_3CCHO$	32
8.	$(CH_3)_2CHCH=CHOSnBu_3$ (70) $CH_3CH_2C(CH_3)=CHOSnBu_3$ (30)	ICH_3	90°–14 h	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)CHO$ (60) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CHO$ (40)	74
9.	» »	IC_2H_5	120°–15 h	$(CH_3)_2CHCH(C_2H_5)CHO$ (40) $CH_3CH_2C(C_2H_5)(CH_3)CHO$ (60)	27
10.	$CH_3CH_2CH=CHOSnBu_3$	ICH_3	90°–14 h	$CH_3CH_2CH(CH_3)CHO$	47
11.	»	$ClCOOC_2H_5$	140°–14 h	$CH_3CH_2CH=CHOCOOC_2H_5$	88
12.	$CH_3(CH_2)_4CH=CHOSnBu_3$	ICH_3	90°–14 h	$CH_3(CH_2)_4CH(CH_3)CHO$	36

Cependant, ce tableau appelle un certain nombre de commentaires :

— Les essais 8 et 9 ont été effectués sur des mélanges d'énoxyétains isomères dont la composition est indiquée. L'aldéhyde de départ utilisé étant en effet un mélange de méthyl-2 et méthyl-3 butanal, on obtient des aldéhydes α-alkylés isomères dans les proportions indiquées.

— Le chloroformiate d'éthyle (manipulations 5 et 11) ne conduit pas à la formation d'aldéhydes; au terme d'une réaction exothermique (complétée par un chauffage), on isole des carbonates mixtes d'énol et d'alkyle. Ce résultat n'est pas très surprenant si l'on considère que l'agent alkylant utilisé est un halogénure d'acide.

Ces dérivés sont connus pour réagir avec les énoxyétains en conduisant à des dérivés O-acylés ([6]).

— Les rendements obtenus lors des essais 2, 7 et 9 s'expliquent par la faible réactivité de l'iodure d'éthyle comparée à celle de l'iodure de méthyle, malgré des conditions expérimentales plus vigoureuses. En fin de réaction, on récupère les énoxyétains n'ayant pas réagi, à côté des produits alkylés, et de l'iodure de tributylétain; l'échec de l'essai 4 semble devoir s'interpréter de façon analogue.

Notons qu'aucune évolution d'isobutène n'intervient au cours de la réaction.

— Enfin, dans le cas des essais 10 et 12, les faibles taux de transformation doivent être reliés à l'existence de réactions parasites entre les énoxyétains et les aldéhydes α-alkylés formés. Il s'agit certainement d'additions du type de celles qui interviennent entre les aldéhydes et les alcoxyétains ([7]).

Nous avons effectivement noté, au cours de la distillation, la présence de fraction organostannique très lourde. Les composés obtenus, ainsi que leurs conditions de formation, sont en cours d'étude. Malgré cela, les très bons résultats des essais 1, 3, 6 et 8 sont liés à une très faible tendance à la formation de produits d'addition parasites, certainement pour des raisons stériques.

En conclusion, nous présentons une méthode d'alkylation des aldéhydes par voie stannique qui permet, dans la plupart des cas envisagés, d'atteindre des rendements très satisfaisants. La généralisation de cette méthode et son application aux cas d'agents alkylants fonctionnels sont en voie de réalisation.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

([1]) Y. ODIC et M. PEREYRE, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 469.

([2]) M. J.-F. Fauvarque a bien voulu attirer notre attention sur ce problème.

(3) M. Pereyre, B. Bellegarde, J. Mendelsohn et J. Valade, *J. Organometallic Chem.*, 11, 1968, p. 97.
(4) J. C. Pommier et J. Valade, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4549.
(5) Les rendements rapportés ont été établis à partir de produits distillés. Toutes les structures ont été vérifiées par les voies physicochimiques classiques.
(6) M. Pereyre et J. Valade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1928.
(7) A. G. Davies et W. R. Symes, *Chem. Communications*, 2, 1965, p. 25.

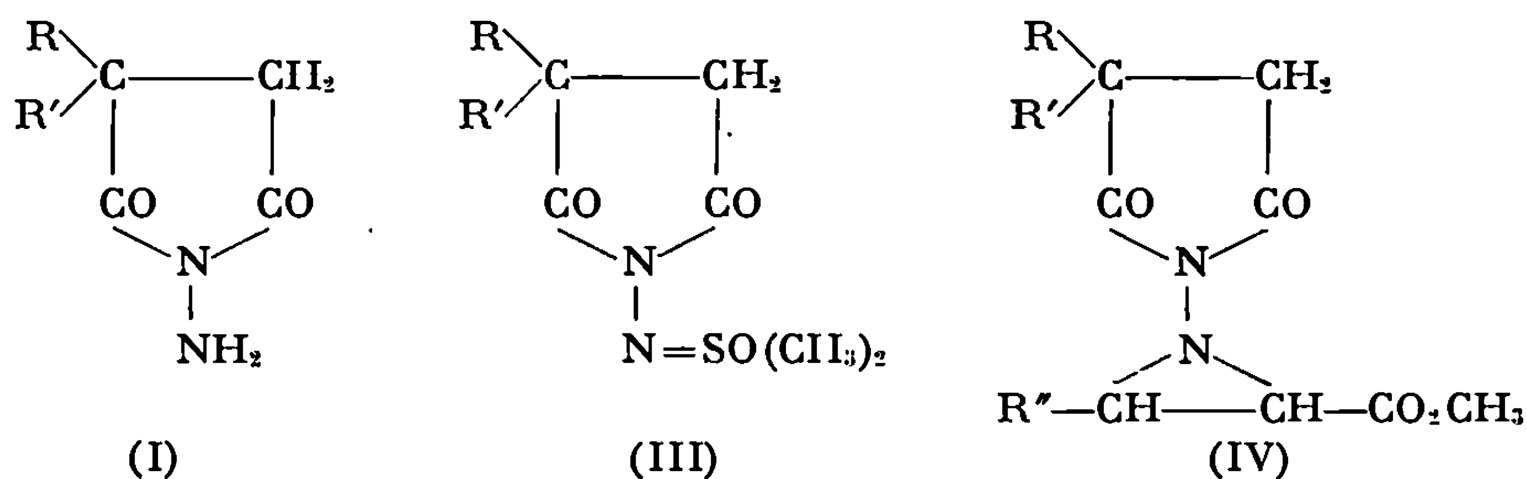
*(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques du Silicium
et de l'Étain,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des nitrènes obtenus par oxydation des* N-*amino-succinimides* α, α-*disubstitués par le tétraacétate de plomb.* Note (*) de Mlle **Madeleine Baudhu** et M. **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

L'oxydation d'une série de N-aminosuccinimides α, α-disubstitués par le tétraacétate de plomb, en présence d'esters α, β-éthyléniques, conduit, d'une façon stéréospécifique, à des aziridines. Les substituants fixés sur le cycle de l'imide influent sur la réactivité du nitrène. Les nitrènes les moins réactifs correspondent aux N-aminosuccinimides dont les substituants en α présentent les propriétés les plus électroattractices.

De récentes publications montrent que certains dérivés N, N-disubstitués de l'hydrazine sont oxydés en aminonitrènes. Ces nitrènes, piégés par un éthylénique conduisent aux aziridines correspondantes [(1), (2), (3)]. Ces résultats nous incitent à rapporter nos observations sur l'oxydation d'une série de N-aminosuccinimides α, α-disubstitués (I) (4), en présence de diméthylsulfoxyde (DMSO) ou de composés éthyléniques.

L'oxydation des N-aminosuccinimides (I) par le tétraacétate de plomb conduit aux nitrènes (II) qui, captés par le DMSO (5), donnent les imino-oxysulfurannes (III) avec de bons rendements (tableau).



On observe, en résonance magnétique nucléaire, avec les composés pour lesquels R diffère de R', un dédoublement du signal des protons du CH_3 du groupe $S(CH_3)_2$. Ce dédoublement, insensible aux variations de température (jusqu'à 170°C) n'est probablement pas dû à une rotation lente autour de la liaison N-N, comme il a été observé avec les N-(diacylamino)-succinimides (4). Une asymétrie intrinsèque de la molécule, qui comporte un carbone asymétrique distant de six liaisons des protons non équivalents pourrait être responsable de ce dédoublement. Un phénomène semblable a été observé avec les méthoxyles des groupements phosphoryle (6).

En présence d'acrylate, de crotonate, de cinnamate ou de fumarate de méthyle, l'oxydation des aminosuccinimides (I) conduit aux aziridines correspondantes (IV). Les aziridines sont stables, même en présence, à froid, d'acide ou de base dilués.

TABLEAU I.

Iminosulfurannes (III) *et aziridines* (IV).

R	C_6H_5.	C_6H_5.	C_6H_5.	C_6H_5.	$C_6H_5CH_2$.	$(CH_2)_4$.
R′	H.	C_6H_5.	CH_3.	$C_6H_5CH_2$.	$C_7H_5CH_2$.	
Sulfurannes (III) :						
F (°C)	178	262	204	171	165	148
Rdt %	65	74	81	72	79	82
R. M. N. : δ S $(C\underline{H}_3)_2$	3,42 3,46	3,38 (*) –	3,30 (*) 3,75 (*)	2,94 3,12	2,82 –	3,25 –
Aziridines (IV), R″ = H :						
F (°C)	148	116	Huile	160	133	–
Rdt %	42	42	48	65	71	–
Infrarouge (nujol, cm⁻¹) :						
$\nu_{C=O}$	1768 f 1729 F 1698 F	1762 f 1740 F 1698 F	1776 f 1733 F 1704 F	1770 f 1730 F 1705 F	1766 f 1738 F 1696 F	– – –

(*) Solvant $CDCl_3 + CF_3CO_2H$.
(**) En 10^{-6}, solvant $CDCl_3$.
f : faible; F : forte.

L'inversion de l'atome d'azote dans les acylamino aziridines (IV) est un processus lent à la température ambiante, ce qui entraîne un dédoublement de tous les signaux de résonance protonique. Le spectre de résonance magnétique nucléaire de l'aziridine (IV, $R = R' = C_6H_5-CH_2$, $R'' = CH_3$) révèle ainsi la présence de deux invertomères, le groupe R″ le plus blindé correspondant à l'invertomère le moins abondant (30 % à la température ambiante). La coalescence des signaux du méthyle du groupe ester apparaît à 85°C et celle des signaux de R″ (distants de $0{,}89.10^{-6}$) vers 118°C.

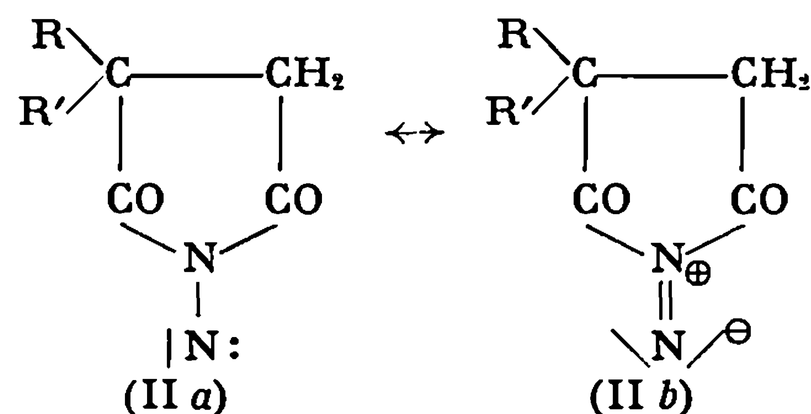
Compte tenu de la présence d'invertomères, on constate que, même à une concentration de 0,4 mole.l^{-1}, les nitrènes (II) donnent, avec le cinnamate de méthyle *trans*, une aziridine unique. Avec $R = R' = C_6H_5-CH_2$ la constante de couplage entre les protons vicinaux fixés sur le cycle à trois chaînons est de 5,25 Hz, en accord avec une structure *trans*. Le cinnamate de méthyle *cis* donne une aziridine différente de celle obtenue avec le cinnamate *trans*. La formation de ces aziridines est donc stéréospécifique. On observe ainsi uniquement les propriétés de l'état singulet du nitrène [(3), (7)].

L'oxydation des N-aminosuccinimides est totale, mais le rendement en aziridine dépend, dans une large mesure, de la nature de R et R′ (tableau) et augmente selon la séquence, pour R′, R″ :



$$C_6H_5,\ C_6H_5 \simeq C_6H_5,\ H < C_6H_5,\ CH_3 < C_6H_5,\ C_6H_5CH_2 < (C_6H_5-CH_2)_2.$$

Or, la structure du nitrène peut être représentée par les formules limites (II *a*) et (II *b*) [2]. Une importance accrue de la formule (II *b*) entraîne une stabilisation du nitrène et facilite sa capture par un ester α-éthylénique, cette réaction devenant plus rapide que la décomposition du nitrène.



Le poids de la formule limite (II *b*) sera d'autant moins important que les groupes R et R' seront plus électroattracteurs (le groupement CO-N-CO des imides est très sensible à l'effet des substituants R et R') [10]. Ceci explique l'évolution des rendements en aziridines qui figurent dans le tableau. Lorsque le nitrène ne se fixe pas sur l'éthylénique, il se décompose en azote et succinimide correspondant. Toutefois, en l'absence d'ester α-éthylénique, la décomposition du nitrène paraît plus complexe.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) R. S. Atkinson et C. W. Rees, *Chem. Comm.*, 1967, p. 1230.

(2) D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell et C. W. Rees, *Chem. Comm.*, 1969, p. 146.

(3) R. S. Atkinson et C. W. Rees, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 772.

(4) A. Foucaud et R. Roudaut, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 726.

(5) L. Horner et A. Christmann, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 388.

(6) A. Foucaud et R. Leblanc, *Tetrahedron Leiters*, 1969, p. 509.

(7) W. Lwowski, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 6, 1967, p. 897.

(8) C. Fayat et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4018.

(*Groupe de recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
B. P. nº 25 A, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Amides tertiaires de l'acide oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 carboxylique-2*. Note (*) de MM. **Henri Técher**, **Marcel Pesson** et **Michel Dursin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Description d'*o*-nitrophénoxymalonamides-esters N-disubstitués et *o*-nitrophénoxymalonodiamides N, N'-tétrasubstitués. La réduction catalytique des premiers conduit directement à des N-dialkylcarbamoyl-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (V). La réduction des diamides donne des *o*-aminophénoxymalonodiamides aisément cyclisés en milieu acide pour fournir les composés (V).

La préparation des amides dérivant d'acides oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 carboxylique-2 (V) par aminolyse des esters correspondants, assez générale, présente néanmoins quelques difficultés et échoue avec la diéthylamine, vraisemblablement par suite d'un effet stérique ([1]).

La présente Note décrit deux nouvelles méthodes plus générales utilisant pour intermédiaires les *o*-nitrophénoxymalonamides-esters (III) et les *o*-nitrophénoxymalonodiamides (VII). Ces derniers ont été préparés par condensation de l'*o*-nitrophénolate de potassium (I) avec, respectivement, les bromoamides-esters (II) et les bromodiamides (VI). La réaction est conduite, à température ambiante, dans le DMF. Les conditions opératoires, ainsi que l'isolement des produits, sont ceux indiqués antérieurement pour le bromomalonate d'éthyle ([1]). Dans tous les cas examinés, les composés (III) et (VII) sont des solides cristallisés facilement purifiables. Les rendements en produits purs sont, en général, compris entre 40 et 80 %.

Il est remarquable que, dans ces conditions, la condensation ne fournit qu'un seul composé : un *o*-nitrophénoxymalonamide-ester ou un *o*-nitrophénoxymalonodiamide, à l'exclusion de tout dérivé diaryloxymalonique résultant d'une réaction de dismutation ([2]). Ces résultats confirment l'intérêt du DMF comme solvant pour ce type de synthèse.

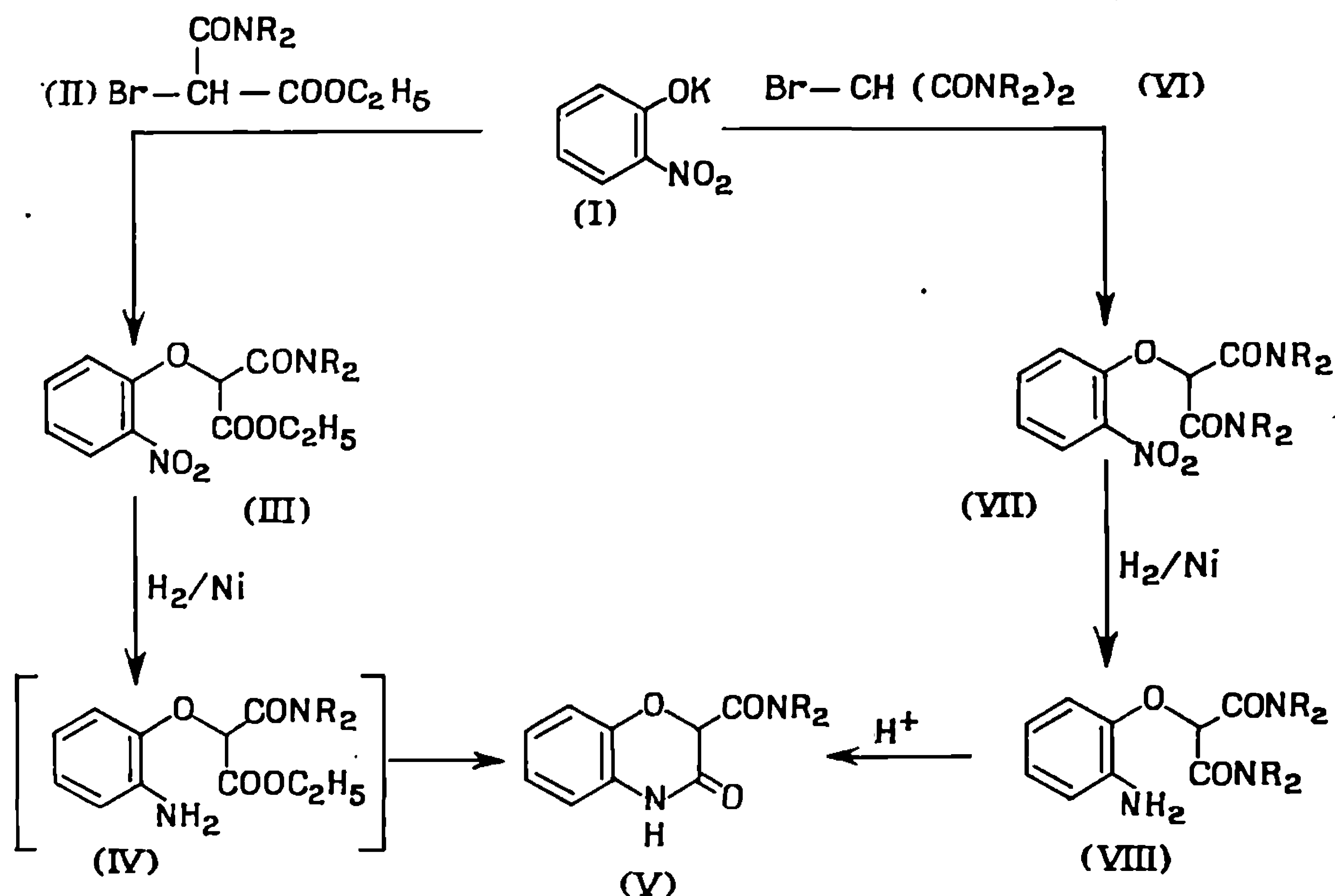
La réduction des amides-esters (III) conduit d'emblée aux amides tertiaires (V), les intermédiaires (IV) se cyclisant spontanément. Par contre, l'hydrogénation des diamides (VII) permet l'isolement des *o*-aminophénoxymalonodiamides (VIII) qui, le plus souvent, sont des solides purifiables par recristallisation, aisément cyclisés par simple chauffage en milieu acide dilué.

Les exemples suivants illustrent les deux types de méthodes :

Selon la première, celle des amides-esters (II), l'α-bromo α-carbéthoxy N-diéthylacétamide (II, R = C_2H_5) réagit dans le DMF (20 h) avec le phénolate (I) et conduit à l'α-(nitro-2 phénoxy) α-carbéthoxy N-diéthyl-

acétamide (III, R = C_2H_5), F 68° [3]; spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1755 cm⁻¹ (ester) et 1650 cm⁻¹ (amide); ν(NO_2), 1530 et 1370 cm⁻¹. Celui-ci hydrogéné (nickel Raney, éthanol) à pression et température ordinaires donne la N-diéthylcarbamoyl-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (V, R = C_2H_5), F 180° (Rdt 75 %); spectre infrarouge (KBr) : ν(NH), 3 200 cm⁻¹; ν(C=O), 1695 et 1642 cm⁻¹.

De la même manière, à partir de (II, NR_2 = NC_5H_{10}), ont été préparés : α-(nitro-2 phénoxy) α-carbéthoxy N-pentaméthylène acétamide (III, NR_2 = NC_5H_{10}), F 114°; spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O),



1760 cm⁻¹ (ester) et 1650 cm⁻¹ (amide); ν(NO_2), 1535 et 1365 cm⁻¹; N-pentaméthylènecarbamoyl - 2 oxo - 3 dihydro - 2.3 benzoxazine - 1.4 (V, NR_2= NC_5H_{10}), F 202° déjà décrit [1].

A partir du dérivé bromé (II, R = CH_3), on obtient : α-(nitro-2 phénoxy) α-carbéthoxy N-diméthylacétamide (III, R = CH_3), F 90°; spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1750 cm⁻¹ (ester) et 1660 cm⁻¹ (amide); ν(NO_2), 1525 et 1355 cm⁻¹; N - diméthylcarbamoyl - 2 oxo - 3 dihydro - 2.3 benzoxazine-1.4 (V, R = CH_3), (Rdt 71 %), F 175° déjà décrit [1].

Selon la seconde méthode, le dérivé bromé (VI, R = C_2H_5), condensé avec le phénolate (I) fournit l'α-(nitro-2 phénoxy) N, N'-tétraéthylmalonodiamide (VII, R = C_2H_5), F 125°; spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1660 et 1645 cm⁻¹ : ν(NO_2), 1525 et 1345 cm⁻¹. Celui-ci, par hydrogénation, donne l'α-(amino-2 phénoxy) N, N'-tétraéthylmalonodiamide (VIII,

$R = C_2H_5$), F 110° (Rdt 77 %), cyclisé par reflux (15 mn) dans HCl N (1,1 équiv) en N-diéthylcarbamoyl-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (V, $R = C_2H_5$) (Rdt 50 %), F 180°, identique au produit obtenu ci-dessus.

De la même façon, à partir de (VI, $NR_2 = NC_5H_{10}$), on obtient : α-(nitro-2 phénoxy) N, N'-bis-pentaméthylènemalonodiamide (VII, $NR_2 = NC_5H_{10}$), F 155°; spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1655 cm^{-1} (bande large); $\nu(NO_2)$, 1525 et 1340 cm^{-1}; α-(amino-2 phénoxy) N, N'-bis-pentaméthylènemalonodiamide (VIII, $NR_2 = NC_5H_{10}$), F 138° (Rdt 87 %), spectre infrarouge (KBr) : $\nu(NH_2)$, 3430 et 3330 cm^{-1}; ν(C=O), 1640 cm^{-1} (bande large); N-pentaméthylènecarbamoyl-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (V, $NR_2 = NC_5H_{10}$), F 202°, déjà décrit [1].

Le dérivé bromé (VI, $R = CH_3$) a fourni successivement : α(nitro-2 phénoxy), N, N'-tétraméthylmalonodiamide (VII, $R = CH_3$), F 170°, spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1660 et 1645 cm^{-1}; $\nu(NO_2)$, 1525 et 1345 cm^{-1} : α-(amino-2 phénoxy) N, N'-tétraméthylmalonodiamide (VIII, $R = CH_3$), huile incristallisable; N-diméthylcarbamoyl-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (V, $R = CH_3$) (Rdt 92 %), F 175°, déjà décrit [1].

Les deux méthodes ci-dessus permettent l'accès aux amides tertiaires (V), y compris ceux qui ne peuvent être obtenus par aminolyse des esters.

Les dérivés bromés (II) et (VI) nécessaires à ces synthèses ont été préparés par bromation des amides-esters et diamides maloniques correspondants. La réaction est conduite avec une quantité équimoléculaire de brome, dans CCl_4 à 10°, sous agitation et fort éclairage. Les composés (II) et (VI) précipitent du milieu, sous forme de bromhydrates d'amides, cristallisés ou huileux. Pour l'isolement, il est commode de traiter le mélange réactionnel sous bonne agitation et refroidissement par une mole de triéthylamine diluée dans 2 volumes d'éthanol. Après séparation du bromhydrate de triéthylamine, les solvants évaporés abandonnent les dérivés bromés.

Ainsi, l'α-carbéthoxy N-diéthylacétamide [4] donne l'α-bromo α-carbéthoxy N-diéthylacétamide (II, $R = C_2H_5$), F 60° (Rdt 67 %); l'α-carbéthoxy N-pentaméthylèneacétamide (liquide, $É_{0,35}$ 114°, obtenu par aminolyse ménagée du malonate d'éthyle par la pipéridine), conduit à l'α-bromo α-carbéthoxy N-pentaméthylèneacétamide (II, $NR_2 = NC_5H_{10}$) F 71° (Rdt 51 %); l'α-bromo α-carbéthoxy N-diméthylacétamide, obtenu à partir de l'α-carbéthoxy N-diméthylacétamide [5], est une huile incristallisable, se décomposant à la distillation; le N, N'-tétraéthylmalonodiamide [4] engendre l'α-bromo N, N'-tétraéthylmalonodiamide (VI, $R = C_2H_5$), F 98° (Rdt 80 %); le N, N'-bis-pentaméthylènemalonodiamide [6] donne l'α-bromo N, N'-bis-pentaméthylènemalonodiamide (VI, $NR_2 = NC_5H_{10}$), F 92° (Rdt 86 %); le N, N'-tétraméthylmalono-

diamide [7] est halogéné en α-bromo N, N'-tétraméthylmalonodiamide (VI, R = CH_3), F 110° (Rdt 90 %).

(*) Séance du 3 décembre 1969.

[1] H. TÉCHER, M. PESSON et M. DURSIN, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 154.

[2] J. B. NIEDERL et R. T. ROTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1154.

[3] Les composés décrits ont donné des analyses élémentaires satisfaisantes.

[4] R. BARRÉ et P. L. MATTE, *Ann. A. C. F. A. S.*, Montréal, 7, 1941, p. 81; *Chem. Abstracts*, 40, 1946, p. 1453.

[5] R. BURGADA, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347.

[6] FRANCHIMONT, VAN RIJN et FRIEDMANN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 26, 1907, p. 229.

[7] J. K. LAWSON et J. A. CROOM, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 232.

(*Laboratoire Roger Bellon,*
Service de Recherches,
159, *avenue du Roule*, 92-*Neuilly*,
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Précisions sur les acétoxy-chloro-butane nitriles et leur désacétylation.* Note (*) de Mlle **Madeleine Verniette**, MM. **Christian Daremon** et **René Rambaud**, présentée par M. Ivan Peychès.

L'acétylation du dihydroxy-3.4 butane nitrile conduit à un mélange, séparable par distillation, de diacétoxy-3.4 butane nitrile et des deux isomères monoacétylés, l'acétoxy-4 hydroxy-3 butane nitrile et l'acétoxy-3 hydroxy-4 butane nitrile. Par chloration du mélange d'isomères, il est possible d'obtenir les chloro-acétoxy-butane nitriles correspondants, séparables par distillation. La désacétylation du diacétoxy-3.4 butane nitrile conduit aux acétoxy-4 butène-2 nitrile *cis* et *trans*; celle des chloro-4 acétoxy-3 butane nitrile et chloro-3 acétoxy-4 butane nitrile donne naissance aux chloro-4 butène-2 nitriles *cis* et *trans* par suite d'une transformation du chloro-3 acétoxy-4 butane nitrile en chloro-4 acétoxy-3 butane nitrile à haute température.

1. Acétoxy-3 hydroxy-4 butane nitrile et acétoxy-4 hydroxy-3 butane nitrile. — Le dihydroxy-3.4 butane nitrile est obtenu par action du chloro-3 propane diol-1.2 sur le cyanure de potassium, en solution hydroalcoolique. Le traitement du nitrile diol (1 p) par l'anhydride acétique (1,5 p) en présence d'acide sulfurique conduit, avec un rendement de 65 %, au mélange à parties égales (chromatographie en phase vapeur) des deux mono acétoxy-hydroxy-butane nitriles; le reste est constitué de diacétoxy-3.4 butane nitrile, aisément séparable. $É_1$ 130-132°, n_D^{20} 1,4500, d_4^{20} 1,164.

La sensibilité à la chaleur des deux acétates-alcools ne permet pas de les isoler l'un de l'autre par distillation, cette dernière donnant lieu à une décomposition totale.

2. Chloro-4 acétoxy-3 butane nitrile et chloro-3 acétoxy-4 butane nitrile. — La chloration du mélange d'isomères précédent par du pentachlorure de phosphore, menée en milieu éthéré, conduit au mélange des deux acétoxy-chloro-butane nitriles isomères en proportion sensiblement égale. $É_8$ 124-125°, n_D^{20} 1,4510, d_4^{20} 1,202, R. M. mes. 36,17 (R. M. calc. 36,25), Cl % mes. 21,17 (th. 21,90), N % mes. 8,72 (th. 8,69). Leur séparation, longue et difficile, conduit après trois tours de distillation sur colonne à bande tournante aux composés suivants, vérifiés purs par chromatographie en phase vapeur (colonne aux silicones fluorés).

a. Chloro-4 acétoxy-3 butane nitrile. — $É_4$ 108-109°, n_D^{21} 1,4524, d_4^{21} 1,197, R. M. mes. 36,44 (R. M. calc. 36,25). L'étude de son spectre de R. M. N. montre qu'il s'agit bien du produit déjà obtenu par (1).

b. Chloro-3 acétoxy-4 butane nitrile. — $É_4$ 115-116°, n_D^{21} 1,4555, d_4^{21} 1,204, R. M. mes. 36,39 (R. M. calc. 36,25).

Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) :

CH_3 acétate : singulet à $2{,}12.10^{-6}$ (3 H);

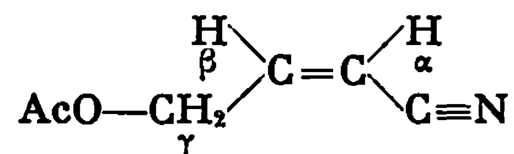
$CH_2(\alpha)$: multiplet à $2{,}80\text{-}3{,}00.10^{-6}$ (2 H);

CH (β), CH_2 (γ) : multiplet à $4{,}20\text{-}4{,}40.10^{-6}$ (3 H).

3. Désacétylation du diacétoxy-3.4 butane nitrile. — Les acétoxy-butane nitriles peuvent être désacétylés suivant la méthode indiquée par [2]. Pour cela le nitrile est vaporisé, à la vitesse de 50 g/h, dans un tube de quartz à remplissage de quartz pilé, lui-même placé dans un four électrique dont la température est portée à 400-600° suivant le dérivé à désacétyler. Les vapeurs obtenues sont condensées dans un bain réfrigérant.

La désacétylation du diacétoxy-3.4 butane nitrile est menée dans un four à 600° et l'acide acétique éliminé par entraînement sous vide. Une rectification sous pression réduite conduit à une fraction $É_{10}$ 103-108° formée, ainsi que le montre une analyse chromatographique, des deux isomères *cis* et *trans* de l'acétoxy-4 butène-2 nitrile. Ceux-ci sont séparés par chromatographie préparative sur une colonne de 10 pieds au diéthylène-glycol succinate (D. E. G. S.) puis soumis à analyse :

a. Acétoxy-4 butène-2 nitrile cis :



d_4^{20} 1,077, n_D^{20} 1,4500, R. M. mes. 31,18 (R. M. calc. 30,85).

Spectre infrarouge (solution dans $CHCl_3$ entre 2,5 et 7,5 μ et dans CS_2 entre 7,5 et 15 μ) :

2 227 cm^{-1}	ν (C≡N) (m)
1 751 »	ν (C=O) ester (F)
1 639 »	ν (C=C) (f)
1 224 »	ν (C—O) ester (F)
1 038 »	δ (CH_3) (F)
715 »	δ (CH) dans (CH=CH) *cis* (m)

Spectre de R. M. N. (CCl_4) :

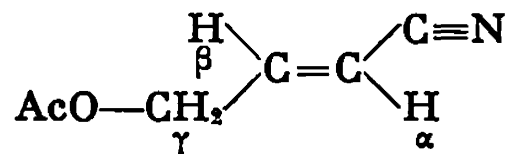
CH_3 acétate : singulet à 2,07.10^{-6} (3 H);

CH_2 (γ) : deux doublets centrés à 4,81.10^{-6} (2 H) avec J_{4-3} = 5,8 et J_{4-2} = 1,7 Hz;

CH (α) : deux triplets centrés à 5,54.10^{-6} (1 H) avec J_{2-4} = 1,7 et J_{2-3} = 11,5 Hz;

CH (β) : deux triplets centrés à 6,55.10^{-6} (1 H) avec J_{3-4} = 5,8 et J_{3-2} = 11,5 Hz.

b. Acétoxy-4 butène-2 nitrile trans :



d_4^{20} 1,070, n_D^{20} 1,4520, R. M. mes. 31,46 (R. M. calc. 30,85), l'exaltation trouvée provenant des possibilités de délocalisation plus grandes dans cette conformation structurale.

Spectre infrarouge (solution dans $CHCl_3$ entre 2,5 et 7,5 μ et dans CS_2 entre 7,5 et 15 μ) :

2 227 cm^{-1}	....	ν (C≡N) (m)
1 751 »	....	ν (C=O) ester (F)
1 639 »	....	ν (C=C) (m)
1 223 »	....	ν (C—O) ester (F)
1 038 »	....	δ (CH_3) (m)
953 »	....	δ (CH) dans (CH=CH) *trans* (m)

Spectre de R. M. N. (CCl_4) :

CH_3 acétate : singulet à $2{,}07.10^{-6}$ (3 H);

CH_2 (γ) : deux doublets centrés à $4{,}69.10^{-6}$ (2 H) avec $J_{4-3} = 4{,}5$ et $J_{4-2} = 2{,}1$ Hz;

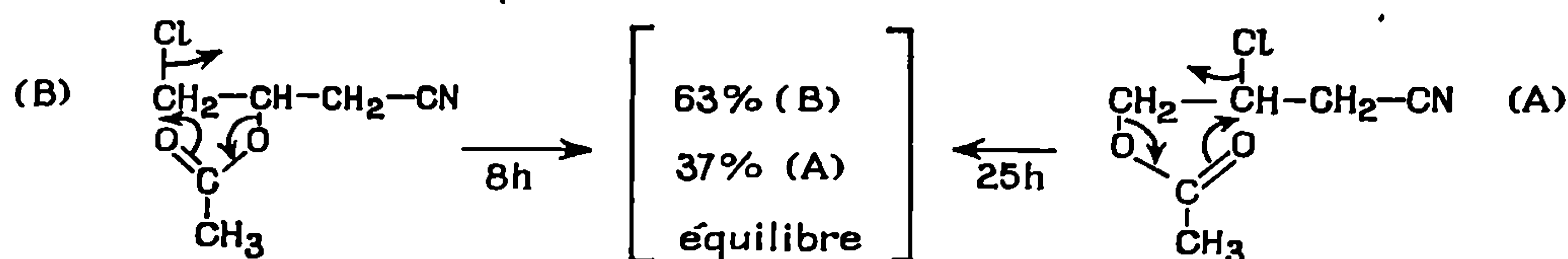
CH (α) : deux triplets centrés à $5{,}60.10^{-6}$ (1 H) avec $J_{2-3} = 16{,}6$ et $J_{2-4} = 2{,}1$ Hz;

CH (β) : deux triplets centrés à $6{,}76.10^{-6}$ (1 H) avec $J_{3-2} = 16{,}6$ et $J_{3-4} = 4{,}5$ Hz.

Ces résultats confirment, par l'étude spectroscopique, ceux trouvés précédemment par [3], [4], [5].

4. Désacétylation des chloro-4 acétoxy-3 butane nitrile et chloro-3 acétoxy-4 butane nitrile. — La désacétylation de l'un ou l'autre de ces deux composés, dans les mêmes conditions que précédemment, mais à température inférieure (500° pour le chloro-4 nitrile et 400° pour le chloro-3 nitrile), conduit invariablement [6] aux chloro-4 butène-2 nitriles *cis* et *trans* déjà décrits [7]. Ce résultat s'interprète par la transformation du chloro-3 acétoxy-4 butane nitrile en son isomère, sous l'action de la chaleur; cette isomérisation est attestée par les expériences suivantes, qui mettent en évidence l'établissement d'un état d'équilibre :

a. l'ébullition à reflux, sous 15 mm de pression, d'un échantillon pur de chloro-3 acétoxy-4 butane nitrile (suivie par chromatographie en phase vapeur) aboutit, au bout de 25 h, à la possession d'un mélange dont la composition (63 % de chloro-4 acétoxy-3 butane nitrile pour 37 % de chloro-3 acétoxy-4 butane nitrile) n'évolue plus quelle que soit la durée ultérieure du chauffage;



b. une ébullition à reflux, dans des conditions semblables, du chloro-4 acétoxy-3 butane nitrile conduit, au bout de 8 h, au même mélange.

Cette évolution équilibrée explique à la fois la difficulté de la séparation, par distillation, des deux chloro-acétoxy butane nitriles ainsi que le fait que la désacétylation de chacun d'eux conduise aux seuls produits de désacétylation du chloro-4 acétoxy-3 butane nitrile.

Les spectres de R. M. N. ont été réalisés sur un appareil « Varian A 60 » avec du tétraméthyl-silane comme référence interne, les spectres infrarouges sur un spectrographe « Beckman I. R. 8 ».

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1268.
(2) R. Vessière, *Thèse*, p. 56.
(3) S. Ducher, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1897.
(4) H. Cristol, A. Donche et F. Plenat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1966, p. 1315-1324.
(5) R. Rambaud et M. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1961, p. 1567.
(6) M. Verniette et R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1963, p. 2008.
(7) R. Vessière et Y. Mialhe, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1428.

*(École Nationale Supérieure de Chimie
de Clermont-Ferrand,
Laboratoire de Chimie organique I,
Groupe de Recherches
sur la réactivité des systèmes insaturés,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme,*



ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 4 août 1969.)

Note présentée le 7 juillet 1969, de MM. *Joseph N. Daou* et *Jacques. Bonnet*, Sur une transition de la phase α du système lutétium-hydrogène :

Page 371, 3e ligne, *au lieu de* Il s'ensuit, et plus particulièrement dans le domaine de température < 170°C, que les particularités de la phase α du système Lu-H, telle sa résistivité relativement forte ou sa teneur en hydrogène élevée et indépendante de la température, seraient la conséquence de l'occupation, par les atomes d'hydrogène, des sites cristallographiques, *lire* Il s'ensuit, et plus particulièrement dans le domaine de température <170°C, que les particularités de la phase α du système Lu-H, telle sa résistivité relativement forte ou sa teneur en hydrogène élevée et indépendante de la température, seraient la conséquence de l'occupation, par les atomes d'hydrogène, des sites cristallographiques octaédriques.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des solutions : solutions électrolytiques; activité et densité.* Note (*) de M. **Jacques Duclaux**, Membre de l'Académie.

La conception des liaisons dénombrables permet de calculer l'activité en partant de la densité et en faisant intervenir l'hydratation. Aucune autre mesure n'est nécessaire.

La conception des liaisons dénombrables conduit à se représenter une solution saline comme une juxtaposition de trois éléments sans action les uns sur les autres :

Un constituant formé de la partie ionisée du sel, combinée avec une partie de l'eau en formant un hydrate de composition fixe, indépendante de la concentration, de densité d_1.

L'eau en excès, qui a la densité normale de l'eau en masse. La fraction non ionisée du sel, de densité d_2 à l'état dissous.

Ces hypothèses ont été choisies parce qu'elles étaient les plus simples, et ne seront revues que si leur insuffisance est démontrée par une comparaison avec l'expérience. Il n'est pas question d'y renoncer pour des raisons de théorie.

Elles permettent de calculer la densité de la solution en fonction de la concentration moléculaire et du degré d'ionisation i. Il suffit de calculer la masse et le volume de chaque constituant et de faire les deux sommes.

Nous appellerons k le volume d'eau, exprimé en centimètres cubes, qui se combine à 1 mol-g de sel ionisé : ce volume définit l'hydratation globale du sel. Nous n'avons pas besoin, dans ce qui suit, de savoir quelle est la part de chacun des ions.

Ce calcul a déjà été fait pour l'iodure de potassium ([1]). La densité calculée entre les limites 1 et 1,435 ne diffère en moyenne que de 0,21 ‰ de la densité observée, qui ne semble pas connue avec une précision nettement meilleure.

Le même calcul a été fait pour le chlorure de sodium et les résultats sont donnés par les deux premières colonnes du tableau. Ils sont très satisfaisants, car l'écart moyen entre le calcul et l'expérience est 0,27 ‰. La concentration atteint 300 g/l; il ne s'agit donc pas de solutions diluées.

S'il est possible de calculer la densité en fonction du degré d'ionisation (ou de l'activité, ou de la pression osmotique), il doit être possible de suivre

la marche inverse et de calculer la pression osmotique ou l'activité en partant de la densité.

Pour chaque concentration, nous pouvons calculer l'ionisation i connaissant la densité et les trois valeurs (toutes trois indépendantes de la concentration) de k, d_1 et d_2. Le calcul de la pression osmotique se fera ensuite par la formule des gaz parfaits,

TABLEAU.

	Densité.			Pressions : atmosphères.		
Molarité.	Calc.	Obs.	Diff. 1000.	Calc.	Obs.	Écart %.
0,100.......	1,002 87	1,002 51	0,36	2,33	4,55	(49)
0,199.......	1,006 98	1,006 52	0,46	6,30	9,01	(30)
0,495.......	1,018 93	1,018 57	0,36	19,9	22,5	—11,6
0,981.......	1,038 09	1,037 90	0,19	46,5	45,7	+ 2,0
1,551.......	1,060 00	1,060 03	0,03	75,6	75,3	+ 0,4
2,107.......	1,080 92	1,081 08	0,16	109,7	107,2	+ 2,3
2,650.......	1,100 98	1,101 17	0,19	145,5	141,8	+ 2,6
3,178.......	1,120 30	1,120 51	0,21	184,2	179,3	+ 2,7
3,693.......	1,138 91	1,139 00	0,09	221,9	219,8	+ 1,0
4,194.......	1,156 44	1,156 80	0,36	267,9	263,4	+ 1,7
4,681.......	1,173 27	1,173 90	0,63	257,6	310,3	(—17)
5,157.......	1,191 11	1,190 56	0,55	442,5	359,7	(+23)

$$P = 2\,RTMi\,\frac{1000}{1000 - b} \qquad \text{avec} \quad b = kMi,$$

M étant la concentration moléculaire. Nous prendrons pour NaCl : $k = 345$; $d_1 = 1{,}1170$; $d_2 = 2{,}358$. Pour des raisons qui ne seront pas données ici, il ne faut pas s'attendre à une grande précision : les chiffres expérimentaux sont trop incertains et devraient être 10 fois plus précis. J'ai dû renoncer à tirer parti des deux concentrations les plus grandes, qui donnent des écarts en sens contraires, et aussi des deux plus faibles (0,1 et 0,2 mol) pour lesquelles le chiffre calculé n'a pas de sens, étant la différence entre deux autres chacun 2 000 fois plus grand. Les autres résultats sont donnés par les deux dernières colonnes du tableau. Ils sont très satisfaisants. Pour les concentrations comprises entre 1 et 4,6 M l'écart moyen entre le calcul et l'expérience est 2,1 %. Il est toujours dans le même sens et pourrait être réduit de moitié par le choix d'une autre valeur de d_1, différente de 1/1000 par exemple. Je n'ai pas refait le calcul, qui est laborieux et de toute manière ne serait pas définitif. La démonstration est suffisante.

Il est donc possible de calculer la pression osmotique, à 1 % près, connaissant seulement la densité et sans mesure spéciale.

Ce résultat est obtenu par des moyens remarquablement simples. Trois chiffres interviennent : le coefficient d'hydratation k et les densités d_1 et d_2.

Nous pouvons négliger d_2. Si nous employons dans le calcul la densité du sel solide, au lieu de celle du sel dissous, les résultats ne sont pas modifiés de manière appréciable.

D'autre part k et d_1 ne sont pas indépendants, puisque la valeur de k fixe la composition de l'hydrate, et par suite aussi sa densité. Mais l'étude d'un grand nombre de sels sera nécessaire pour établir la relation de l'un avec l'autre. Il nous suffit ici de savoir que cette relation existe. Le calcul ne fait donc intervenir qu'un seul paramètre.

Ainsi la conception des liaisons dénombrables, jointe à la notion de covolume de Van der Waals, établit simplement, avec une précision inespérée, une relation qui, pour les théories actuellement en faveur, était inconcevable, car elles n'accordent aucune attention à la densité. Il semble que l'on doive conclure que la théorie des solutions peut être très simple si elle développe dans toutes ses conséquences l'idée fondamentale de Van't Hoff.

La discussion des hypothèses, le détail des calculs et l'examen de diverses objections seront donnés dans des publications plus étendues [1].

(*) Séance du 5 janvier 1970.

[1] *J. Chim. Phys.*, 1969 et 1970 (sous presse).

(*École Pratique des Hautes Études,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE — *Sur la théorie de l'analyse thermique différentielle. Cas du phénomène invariant.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Kessis**, présentée par M. Georges Champetier.

La forme du signal différentiel produit par un phénomène invariant est explicitée en usant d'un modèle sans couplage. Une formule est établie, qui relie l'effet thermique à la durée du phénomène et aux paramètres du modèle. Une méthode d'évaluation de l'aire du pic, utilisant sa hauteur et une « largeur » convenablement choisie, est proposée et vérifiée expérimentalement. Certains résultats sont susceptibles d'application à l'analyse thermique directe.

Dans une Note précédente [1], nous avons proposé une théorie de l'analyse thermique différentielle fondée sur un modèle simple avec ou sans couplage entre les cellules. Nous allons ici, en usant du modèle sans couplage, en développer l'application au cas, particulièrement important dans la pratique, du phénomène invariant. Les notations et références à des formules sont celles précédemment définies. On supposera qu'à l'instant initial le régime permanent est établi. Par définition de l'invariance la température T_1 reste constante :

$$T_1 = T_{10} = -a\theta_1, \qquad T_2 = -a\theta_2 + at, \qquad \Delta_R = at. \tag{8}$$

On a donc une montée linéaire de pente a du signal différentiel. Au temps τ l'invariant s'achève. La « hauteur du pic » est :

$$h = a\tau.$$

On voit que, contrairement à « l'aire du pic », sa hauteur dépend de la vitesse d'échauffement. Nous l'avons vérifié expérimentalement.

On a ensuite un retour exponentiel. Les cellules n'étant pas couplées, seule la constante de temps θ_1 intervient [*cf.* formule (4)] :

$$\Delta_R = a\tau e^{-\frac{t-\tau}{\theta_1}}. \tag{9}$$

L'allure de la courbe différentielle est représentée sur la figure. Dans ces conditions il est possible d'expliciter « l'aire du pic » en fonction de la durée τ et des paramètres du modèle :

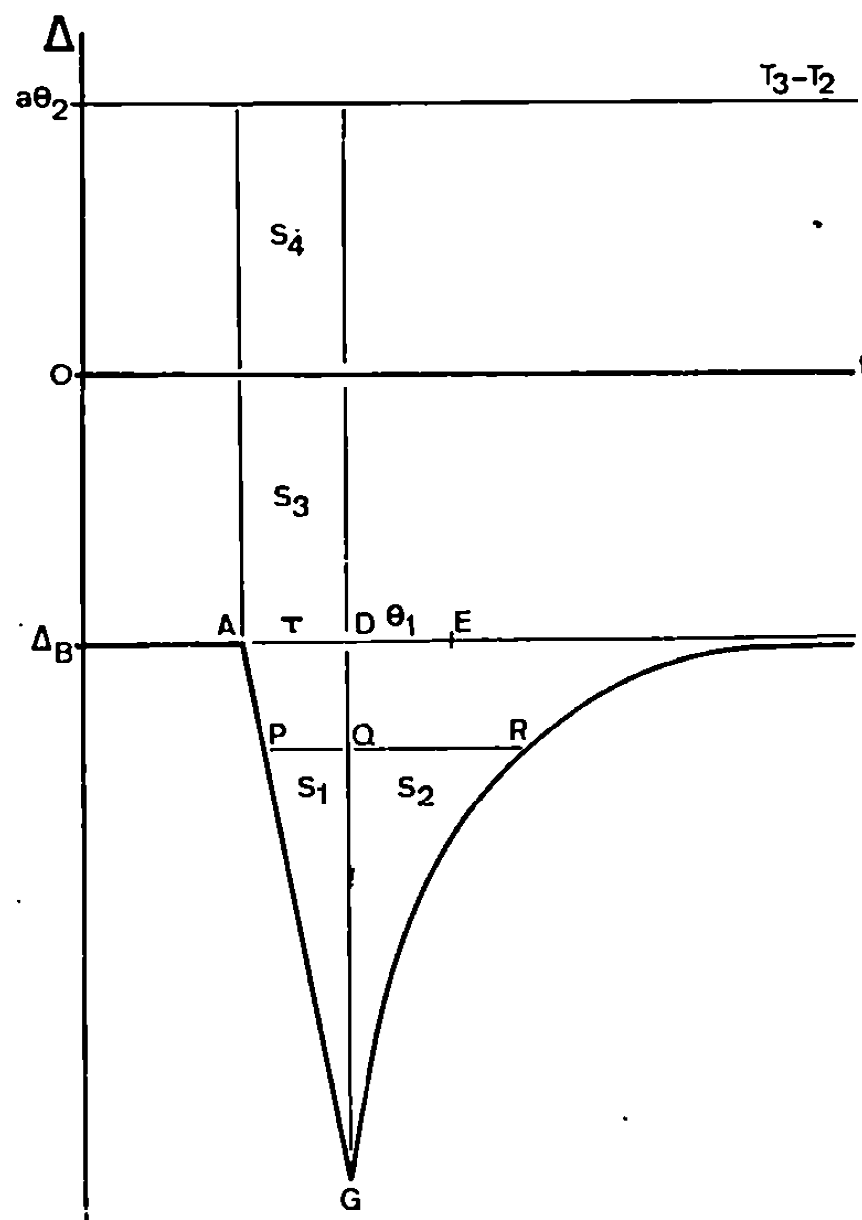
$$\frac{L}{K_1} = S = S_1 + S_2 = \frac{a\tau^2}{2} + a\tau\theta_1. \tag{10}$$

Par ailleurs, la chaleur provenant du bloc est consommée par le phénomène puisque la température est constante, donc :

$$\frac{L}{K_1} = \int_0^\tau (T_3 - T_1)\, dt = \int_0^\tau D\, dt = S_1 + S_3 + S_4.$$

La définition des aires S_1, S_2, S_3, S_4 apparaît sur la figure. Ainsi, dans le cas de l'invariant, et dans ce cas seulement, l'intégrale du signal D

d'un appareil non symétrique pendant la durée du phénomène est proportionnelle à l'effet thermique. Rappelons que l'analyse thermique différentielle asymétrique consiste à prendre comme signal différentiel la différence entre la température du bloc et celle de l'échantillon. On montre aisément que la règle de l'aire du pic ($S_1 + S_2$) est encore valable dans cette technique.



Cas de l'invariant; largeur de pic.

La mesure d'une aire est peu commode et peu précise, surtout si le pic est de faibles dimensions. Il était donc intéressant de savoir s'il est possible de se contenter de mesurer la hauteur $h = a\tau$ et une certaine « largeur de pic ».

Évaluons la largeur du pic à la hauteur hz ($0 < z < 1$) sachant que la partie gauche est rectiligne et la partie droite exponentielle. On a (*fig.*) :

$$PQ = \tau(1 - z)$$

et :

$$QR = t - \tau = -\theta_1 \operatorname{Log} z \quad \text{d'après (9)},$$

d'où :

$$l = PQ + QR = \tau(1 - z) - \theta_1 \operatorname{Log} z.$$

Calculons le rapport hl/S, en posant $x = \tau/\theta_1$:

$$\frac{hl}{S} = \frac{a\tau^2(1 - z) - a\tau\theta_1 \operatorname{Log} z}{\frac{a\tau^2}{2} + a\tau\theta_1} = 2\,\frac{x(1 - z) - \operatorname{Log} z}{x + 2}.$$

Dans l'établissement d'un diagramme de Tammann la variable est la quantité de matière subissant la transformation. Le produit *hl* donnera donc une mesure satisfaisante de l'effet thermique s'il est dans un rapport constant avec S quel que soit x. La fonction hl/S étant homographique en x, cela est possible s'il existe une valeur de z qui donne identiquement :

$$\frac{d}{dx}\frac{hl}{S} = 0,$$

ce qui, tous calculs faits, peut s'écrire :

$$2 - 2z + \text{Log}\,z = 0.$$

La résolution graphique de cette équation donne $z = 0{,}203$, soit sensiblement 0,2. On voit aisément que dans ces conditions $hl/S = 1{,}6$ quel que soit x. D'où le procédé d'évaluation : pour chaque pic on mesure la hauteur h et la largeur l au 1/5 de la hauteur du pic; le produit *hl* est pris comme mesure de l'effet thermique.

Cette méthode a fait l'objet d'une vérification expérimentale. Dans l'étude du système eau-chlorure de strontium ([2]) le produit *hl* a été évalué pour 18 pics correspondant à quatre invariants différents. L'aire S des pics a été par ailleurs mesurée directement. La moyenne du rapport hl/S est $1{,}55 \pm 0{,}10$, en bon accord avec la valeur théorique 1,60. Compte tenu de l'imprécision des mesures d'aires, ce résultat montre l'intérêt pratique du modèle proposé et spécialement de l'analyse qui est faite du cas particulier de l'invariance.

La théorie qui vient d'être faite peut être utile pour l'exploitation des courbes de l'analyse thermique directe employée seule. En effet, la formule (10) donnant pour la première fois la valeur de l'effet thermique d'un invariant en fonction de la durée du phénomène, permet d'avoir une idée claire de l'erreur commise dans l'utilisation traditionnelle des longueurs de paliers pour le tracé des graphiques de Tammann. Elle offre de plus la possibilité d'une évaluation exacte au prix d'une mesure de la constante de temps θ_1 de l'appareil. Cela peut se faire en reconstituant une courbe différentielle fictive; le signal correspondant est défini comme la différence entre la température de l'échantillon et la montée linéaire, facile à tracer, d'un témoin fictif ne subissant pas de transformation. On déduit alors θ_1 de la partie exponentielle de la courbe fictive.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

([1]) Kessis, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1.
([2]) Kessis, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2141.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
11, *quai Saint-Bernard,* Bâtiment F,
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation de graphite sur le nickel mise en évidence par adsorption.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Delolme** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

Des isothermes d'adsorption de krypton à 77°K sur du nickel préparé par réduction d'une poudre de NiO, sur du nickel ex-carbonyle et sur du graphite ont été déterminées expérimentalement. La comparaison de ces isothermes permet de montrer qu'après un maintien sous vide à une température supérieure à 400°C, la surface d'une poudre de nickel ex-carbonyle est partiellement constituée par du graphite qui provient de la migration en surface du carbone initialement dispersé dans la masse.

Des isothermes à marches ont été observées lors d'adsorption de krypton à 77°K sur des poudres de nickel ex-carbonyle [(1), (2)] ainsi que sur des poudres préparées par réduction, au moyen d'hydrogène, d'oxydes pulvérulents [(1), (3)]. Toutefois ces isothermes ne sont pas identiques suivant le mode de préparation et elles se différencient très nettement lorsque les échantillons de nickel son préalablement portés sous vide à des températures supérieures à 350°C. Une étude détaillée des isothermes en particulier au cours de la formation de la première couche adsorbée nous permet de proposer une explication de cette différence de comportement.

L'adsorption de krypton à 77°K sur une *poudre de nickel issue de la réduction de* NiO par l'hydrogène à 250° par exemple donne une isotherme (*fig.* 1 et 2, courbe I) présentant deux marches nettes; la première (*fig.* 1) résulte d'un changement de phase au cours de la formation de la première couche adsorbée, l'accroissement de la quantité adsorbée ayant lieu à une pression relative constante et égale à $7 \cdot 10^{-4}$ (pression corrigée compte tenu du phénomène de l'effusion thermique); la seconde (*fig.* 2) qui s'étend entre les pressions relatives 0,30 et 0,42 correspond à la formation de la deuxième couche avec changement de phase également. Ces deux marches se retrouvent plus ou moins développées lorsque la température de réduction est comprise entre 250 et 330°C et s'estompent ou même disparaissent au dehors de ce domaine de températures. Nous avons observé d'autre part que la forme de l'isotherme est la même si l'oxyde est directement réduit à la température T ou si l'oxyde d'abord réduit à une température T' inférieure à T est ensuite porté sous vide à la température T.

En ce qui concerne le *nickel ex-carbonyle*, les marches les plus nettes apparaissent lorsque ces échantillons ont été chauffés au-dessus de 400°C sous vide. L'allure de l'isotherme (*fig.* 1 et 2, courbes II) n'est pas la même que dans le cas précédent. En effet, deux changements de phase ont été observés au cours de la formation de la première couche aux pressions

relatives respectives de 3.18^{-4} et 7.10^{-4} (*fig.* 1). Un changement de phase en deuxième couche s'observe dans l'intervalle de pressions relatives 0,30-0,38; enfin, on note une marche à une pression relative de 0,76 environ correspondant à la troisième couche.

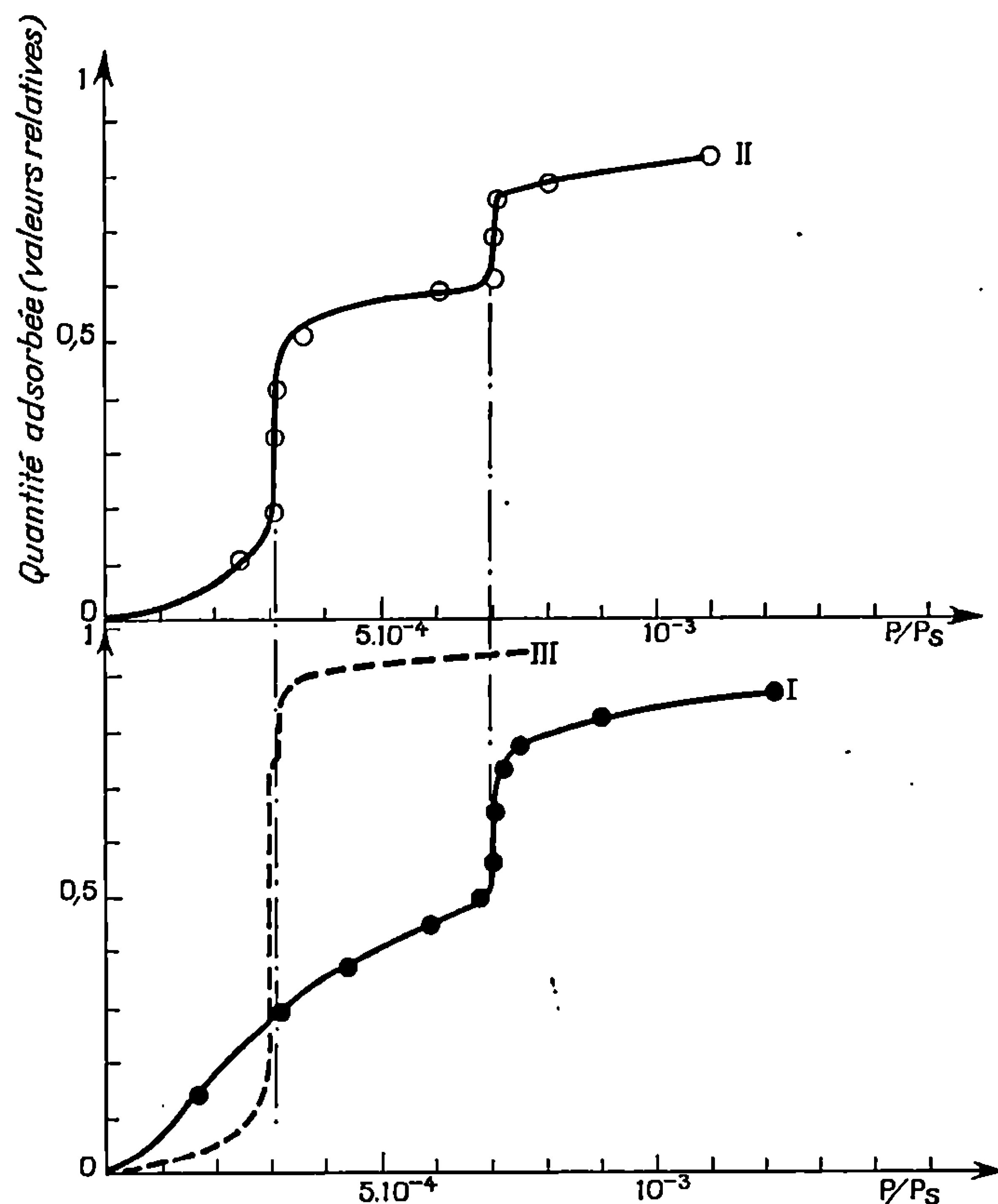


Fig. 1. — Premières couches adsorbées (krypton à 77°K).
(Les quantités adsorbées pour former une couche complète ont été prises égales à l'unité.)

——●—— I : Sur une poudre de nickel ex-NiO;
——○—— II : Sur une poudre de nickel ex-carbonyle;
- - - - - - - - III : Isotherme de Thomy et Duval (6) sur le graphite exfolié.

Ces résultats confirment et précisent certaines observations faites antérieurement [(1), (2)].

Le problème qui se pose est donc d'expliquer en particulier l'apparition d'un second changement de phase en première couche adsorbée sur le nickel ex-carbonyle. Comme l'apparition de marches sur les isothermes d'adsorption est liée à la présence de surfaces énergétiquement uniformes [(4), (5)], on est donc amené à conclure que le nickel ex-carbonyle comporte non seulement une fraction de surface uniforme analogue à celle du nickel ex-NiO (la pression relative de changement de phase

étant 7.10^{-4}), mais aussi une fraction de surface d'un type nouveau (pression relative de changement de phase 3.10^{-4}).

La nature de cette dernière surface qui prend naissance au-dessus de 400°C sur le nickel ex-carbonyle a été identifiée par comparaison de nos isothermes avec celles obtenues par Duval et Thomy ([6]) sur du graphite exfolié. En effet, en ce cas le changement de phase en première couche

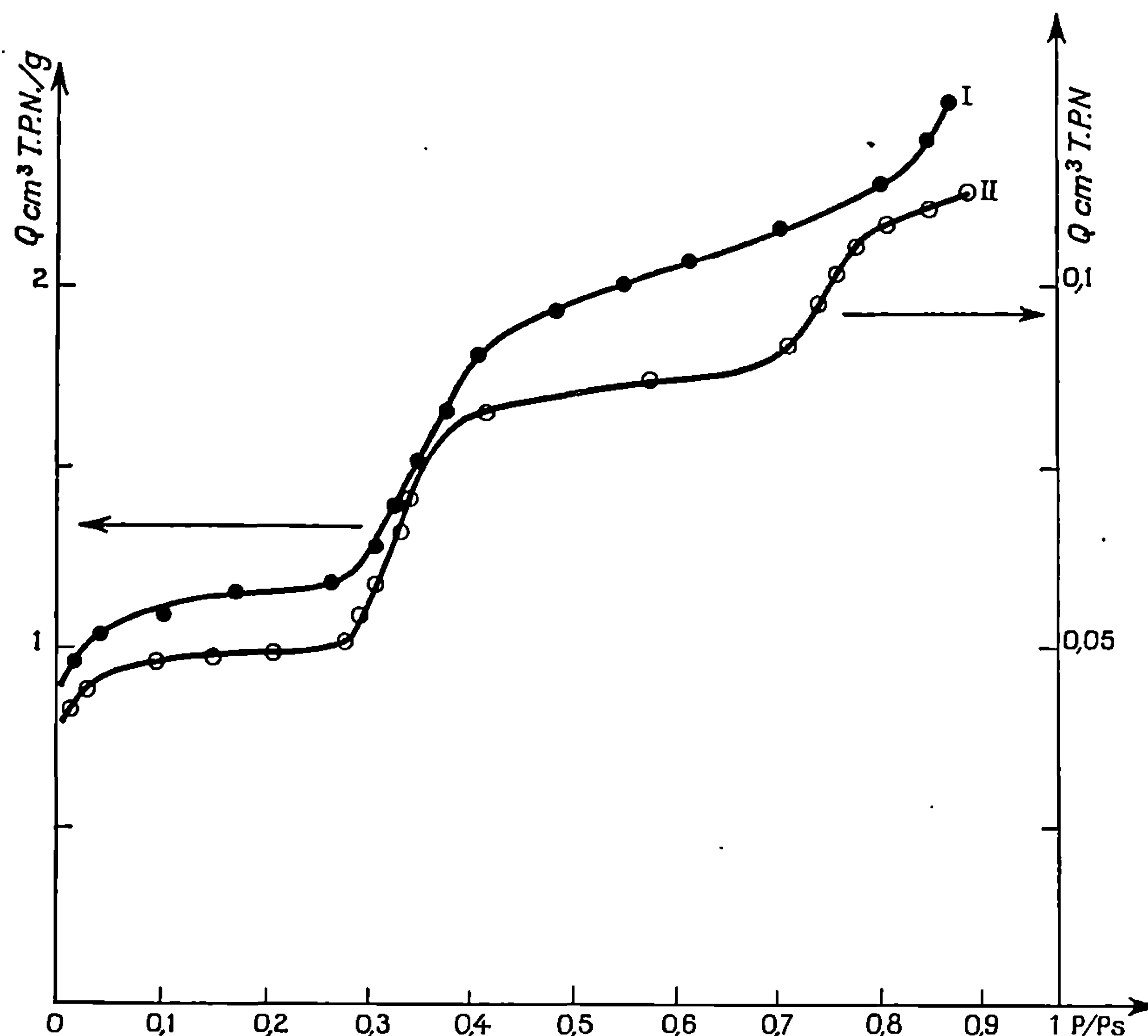


Fig. 2. — Formation des seconde et troisième couches.

—●— I : Nickel ex-NiO (lire les quantités adsorbées sur l'échelle de gauche).

—○— II : Nickel ex-carbonyle (lire les quantités adsorbées sur l'échelle de droite).

adsorbée (dans les mêmes conditions opératoires) a lieu précisément à une pression relative de 3.10^{-4} (*fig.* 1, courbe III). Ainsi la fraction de surface de type nouveau est constituée par des couches de graphite. Ce graphite provient du carbone qui existe dans cet échantillon à une teneur de 640.10^{-6}. Ce carbone, qui est initialement, soit en solution solide dans le nickel, soit sous forme de carbone lié (Ni_3C), diffuse à partir de 400° environ jusqu'à la surface et forme des îlots de graphite (il est à noter que le carbure de nickel est instable au-dessus de 380°C).

Pour corroborer cette interprétation, l'échantillon de nickel ex-carbonyle a été légèrement oxydé puis réduit par l'hydrogène. L'isotherme

d'adsorption est alors analogue à celle obtenue sur le nickel ex-NiO. Inversement, après que des faibles doses de CO aient été décomposées sur le nickel ex-NiO à températures supérieures à 400°C, l'isotherme d'adsorption est semblable à celle obtenue sur du nickel ex-carbonyle.

Au cours de ces manipulations il a été possible d'estimer que la fraction de la surface de nickel ex-carbonyle constituée par le graphite (courbe II, *fig.* 1) est environ 20 % de la surface totale et correspond à trois feuillets de graphite en épaisseur.

Rappelons que la formation de couche graphitique par décomposition de vapeur organique (huile des pompes à diffusion) a été observée par divers auteurs (7).

La présente Note fera l'objet d'une publication détaillée.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) H. Trivin et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1488.
(2) D. C. Fox et M. J. Katz, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1045.
(3) B. Genot et X. Duval, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 285.
(4) D. M. Young et A. D. C. Rowell, *Physical adsorption of gases*, Butherworths, 1962.
(5) L. Bonnetain, X. Duval et M. Letort, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1363.
(6) X. Duval et A. Thomy, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4007.
(7) G. E. Rhead, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1817.

(Laboratoire de Chimie minérale et Électrochimie, Laboratoire associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G., 39-41, boulevard Gambetta, 38-Grenoble, Isère.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude expérimentale de la susceptibilité de substances ferromagnétiques finement divisées dans un champ alternatif et application à la granulométrie.* Note (*) de MM. **Guy-Antonin Martin** et **Boris Imelik**, transmise par M. Marcel Prettre.

Dans une étude théorique du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins, L. Néel (1) a montré qu'à champ nul, les renversements de moment des monodomaines s'effectuaient avec un temps de relaxation τ, tel que $1/\tau = f_0 \exp(-v I_s H_c/2kT)$, où f_0 est un facteur de fréquence

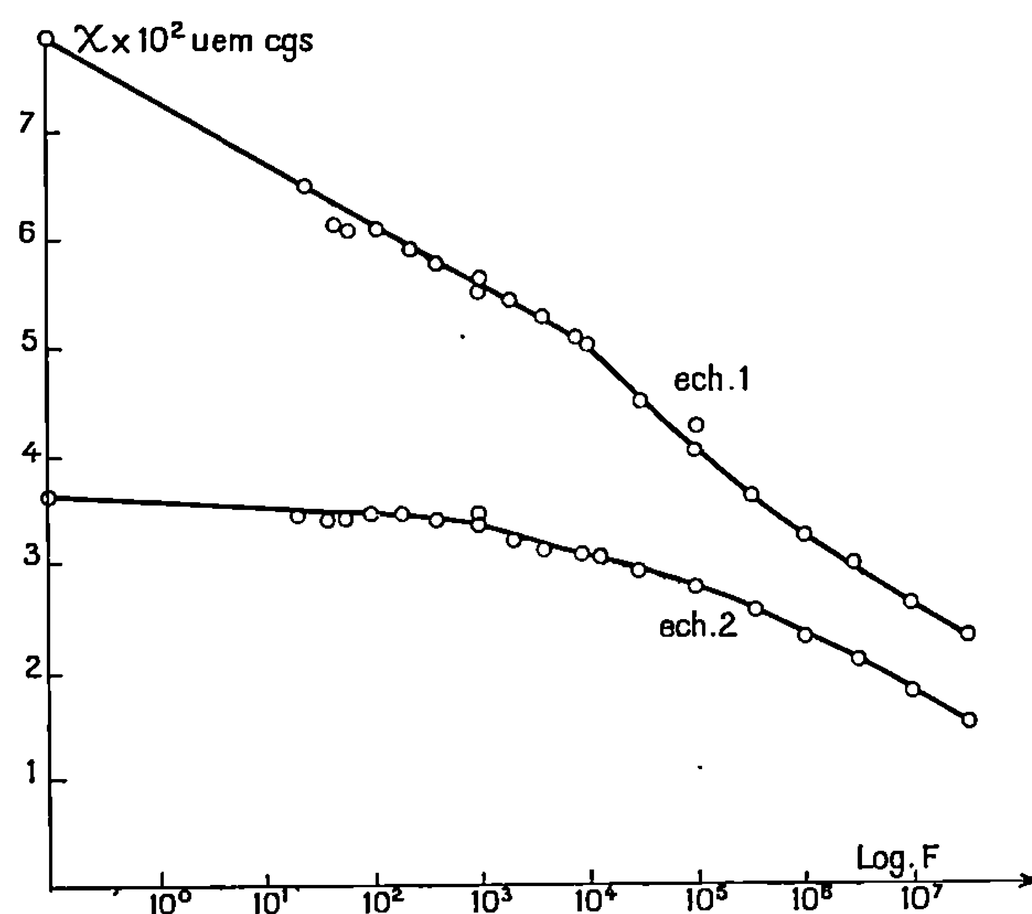


Fig. 1.

de l'ordre de 10^9 s^{-1}, v le volume du petit grain, I_s l'intensité d'aimantation, H_c le champ nécessaire pour retourner l'aimantation du grain en absence d'agitation thermique (champ coercitif), k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Cette relation a été mise à profit par L. Weil [(2), (3), (4)] pour obtenir la courbe de distribution de la taille des particules : après saturation de l'échantillon, l'aimantation rémanente est mesurée après un temps d'équilibre de 10 s; à la température T, seuls participent à la rémanente, les particules dont le volume est supérieur au volume critique v, défini par la relation précédente, dans laquelle on a fait $\tau = 10$ s. En mesurant l'aimantation rémanente à diverses températures auxquelles correspondent différentes tailles critiques des particules, on peut obtenir la distribution complète des dimensions.

On peut également travailler à une température fixe et modifier le temps de la mesure, par exemple en appliquant un champ magnétique

alternatif de faible amplitude. Dans ce cas seuls les grains dont le temps de relaxation est inférieur à la période du champ sont en équilibre thermodynamique avec celui-ci et participent à la susceptibilité magnétique [5]. On peut donc prévoir une diminution de cette susceptibilité quand la fréquence s'accroît, et avoir accès à la courbe de distribution des dimensions.

Nous avons étudié divers catalyseurs de nickel et de cobalt déposés sur silice, obtenus par réduction de l'antigorite et du talc de ces deux métaux

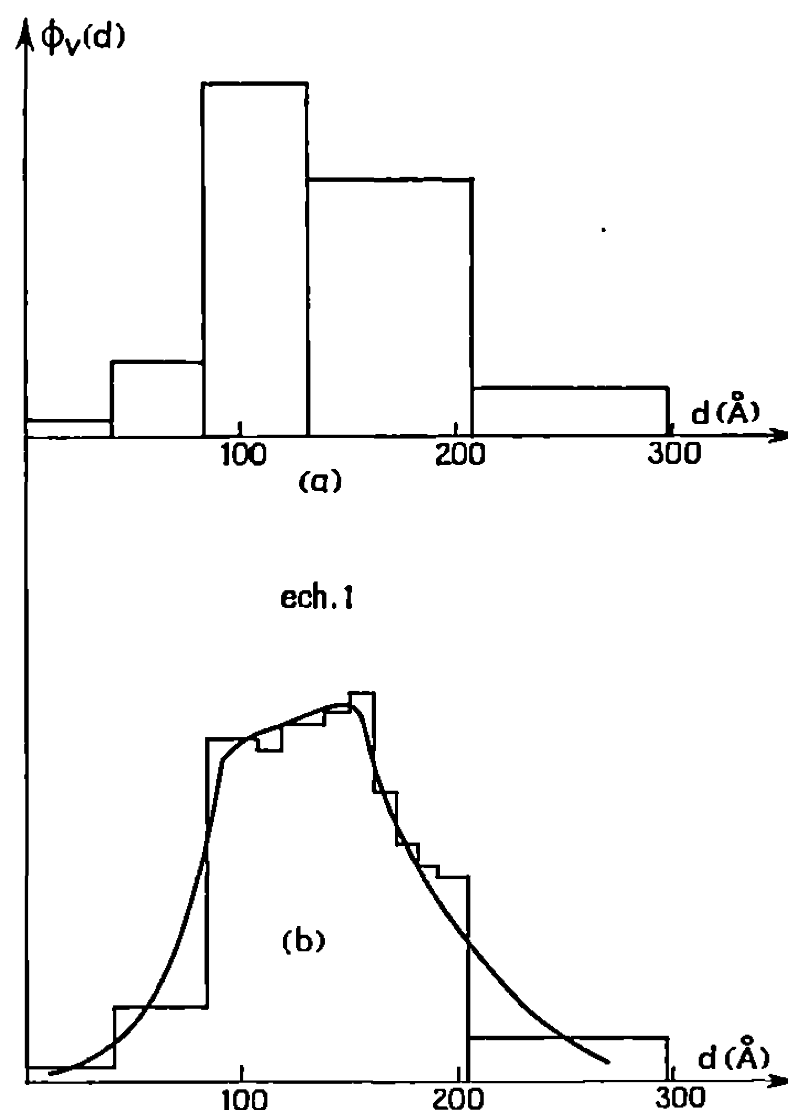


Fig. 2.

à diverses températures. Les résultats présentés dans cette Note concernant le talc de nickel réduit à 647°C (échantillon n° 1), et l'antigorite de nickel réduite à 644°C (échantillon n° 2) et dont la morphologie a pu être précisée d'une manière approfondie [6]. En particulier, la courbe de distribution en volume de la dimension des particules de nickel de l'échantillon n° 2 a pu être mesurée par diffusion centrale des rayons X et peut de ce fait servir de comparaison.

Dans le domaine de la basse et très basse fréquence (de 10 Hz à 10 kHz), la susceptibilité magnétique a été mesurée à l'aide d'un perméamètre [7], et de 3 kHz à 20 MHz avec un Q-mètre permettant d'obtenir l'accord d'un circuit oscillant self-capacité, avant et après introduction de l'échantillon dans la bobine. La susceptibilité dans un champ continu a également pu être mesurée par la méthode d'extraction axiale en utilisant une bobine sans fer de champ maximal 200 Oe.

Sur la figure 1, nous avons porté la susceptibilité spécifique ainsi mesurée en fonction du logarithme de la fréquence; on constate que la susceptibilité décroît lentement, et que les temps de relaxation sont étalés dans une large bande de fréquence, comme le laisse prévoir la théorie du traînage magnétique ([1]).

On peut utiliser cette variation de susceptibilité pour déduire la courbe partielle de distribution de taille de grain. D'après la formule précédente, à chaque fréquence, on peut faire correspondre un volume (donc un diamètre)

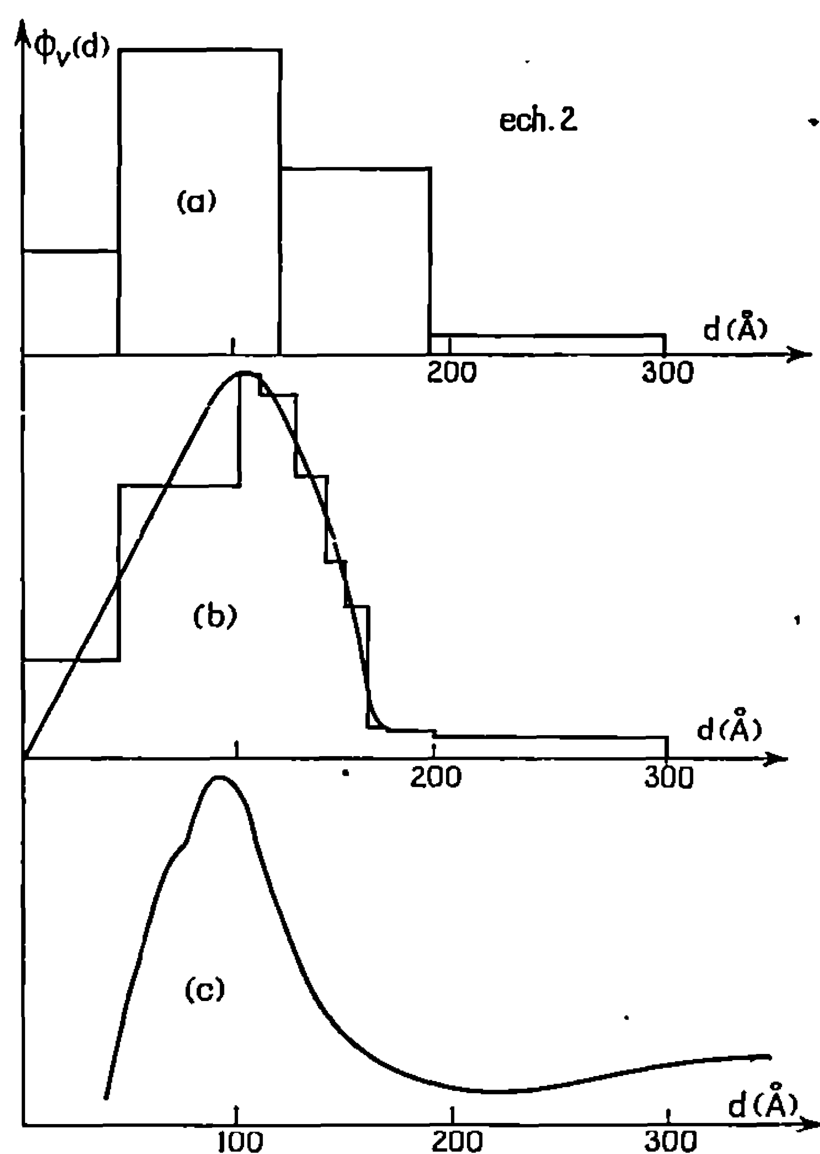


Fig. 3.

critique, après mesure de I_s et de H_c. Lorsque la fréquence croît de f à $f + \Delta f$, on observe une diminution de susceptibilité $\Delta\chi$, due à ce que les grains dont le diamètre est compris entre d et $d + \Delta d$ ne participent plus à la susceptibilité magnétique; si on admet que l'aimantation des grains qui sont en équilibre thermodynamique avec le champ vérifie l'équation de Langevin, leur volume total est proportionnel à $\Delta\chi/d^3$, et la fonction de distribution en volume $\varphi_v(d)$, à $\Delta\chi/d^3\Delta d$. Nos courbes expérimentales ne permettent pas d'obtenir la distribution des particules dont les temps de relaxation sont supérieurs à 10 s et inférieurs à $3,5.10^{-8}$ s. Les volumes de ces deux fractions ont été calculés par la méthode de l'aimantation rémanente. Les résultats sont représentés sur les figures 2 et 3; les courbes de distribution obtenues par la méthode de Weil (courbe *a*) sont en bon accord avec celles qui sont obtenues par la méthode des fréquences (courbe *b*). Dans le cas de l'échantillon 2 (fig. 3), nous pouvons également noter

la bonne concordance entre les courbes obtenues par les méthodes magnétiques, et celle qui est calculée par la technique de diffusion centrale des rayons X (courbe *c*). Ce dernier résultat apporte une justification importante du bien-fondé des méthodes granulométriques magnétiques. En ce qui concerne les autres échantillons de nickel sur silice, nous avons toujours observé une bonne concordance entre les résultats obtenus par les deux méthodes magnétiques. Ces deux méthodes présentent néanmoins l'inconvénient de ne pas fournir la distribution des très petites particules ($d < 50$ Å). En ce qui concerne la méthode des fréquences, cette limitation sera supprimée quand nous pourrons effectuer les mesures de susceptibilité magnétique jusqu'à des fréquences de 10^{10} Hz.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) L. Néel, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99.

(2) L. Weil, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 715.

(3) L. Weil et L. Gruner, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1629.

(4) L. Weil, J. Coing-Boyat, M. Prettre, Y. Trambouze et R. Sassoulas, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 552.

(5) G. A. Martin, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 140.

(6) G. A. Martin, G. Dalmai-Imelik, A. Renouprez et B. Imelik, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(7) W. Heukelom, J. J. Broeder et L. L. Vanreijen, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 474.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations thermiques du coefficient de Hall d'échantillons frittés de sulfure d'étain et de sulfure de plomb.* Note (*) de MM. **Albert Lichanot** et **Simon Gromb**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La vérification du modèle électronique adopté pour un semi-conducteur nécessite l'étude des propriétés électroniques en fonction de la température. Si les valeurs de la résistivité d'échantillons frittés s'avèrent difficilement interprétables, le coefficient de Hall est en revanche caracté-

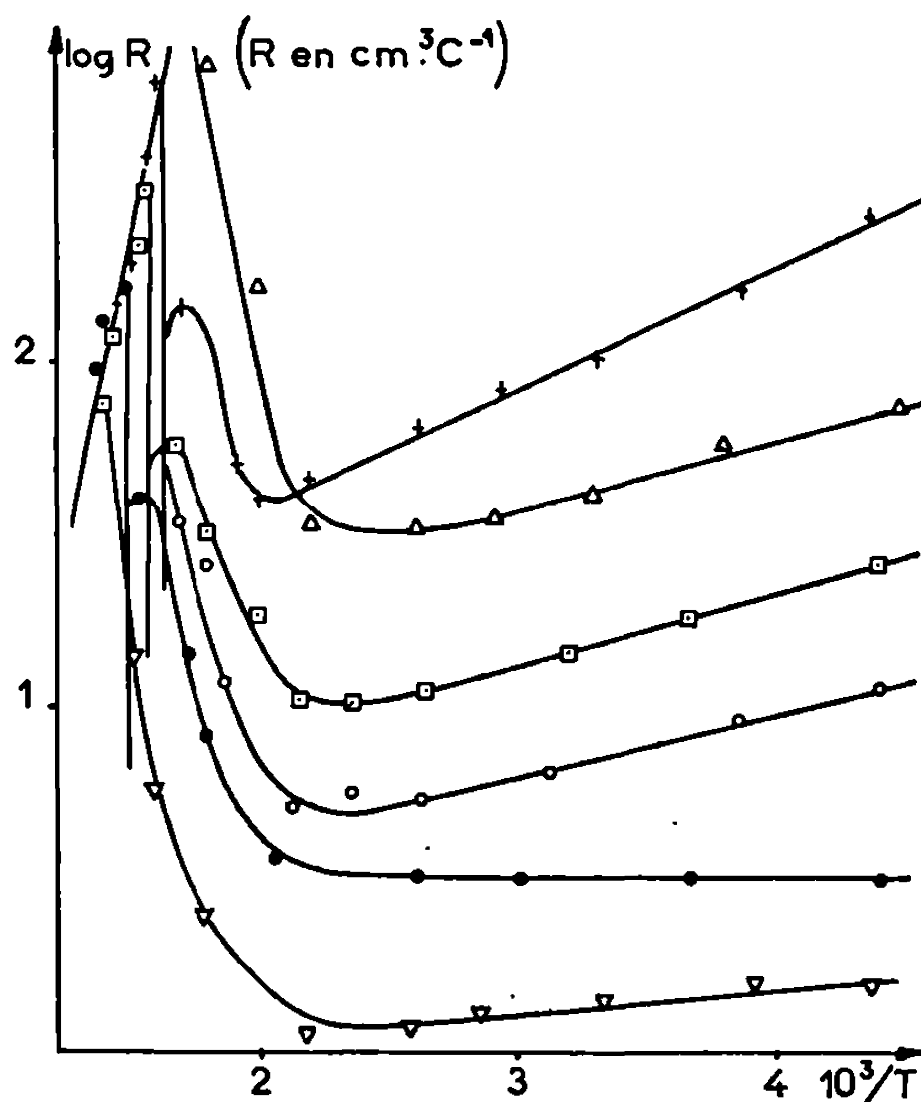


Fig. 1. — SnS.

ristique de la composition de l'échantillon étudié ([1]), et sa variation en fonction de la température permet de déterminer les énergies d'ionisation des imperfections et la largeur de la bande interdite.

Les sulfures d'étain et de plomb fabriqués par synthèse directe à partir des éléments à une température légèrement supérieure à la fusion sont broyés puis comprimés. Les échantillons parallélépipédiques sont retraités à haute température sous pression de soufre contrôlée puis rapidement trempés à 0°C. Des cristaux de différentes compositions peuvent être obtenus par un choix convenable de la température de retraitement et de la pression de soufre. Les variations thermiques du coefficient de Hall sont alors étudiées sous atmosphère d'argon à l'aide d'un porte-échantillon en quartz dont les sondes sont en tungstène ([2]). Les variations du loga-

rithme du coefficient de Hall en fonction de l'inverse de la température sont représentées par la figure 1 pour le sulfure d'étain, par les figures 2 A et 2 B pour le sulfure de plomb.

Il faut noter que le sulfure d'étain n'existe qu'avec un excès de soufre entraînant la formation de vacances en étain doublement ionisées [(2), (3)]; sa conductibilité est par conséquent de type *p*. En revanche, le sulfure de plomb peut exister, soit avec un excès de soufre (conductibilité de

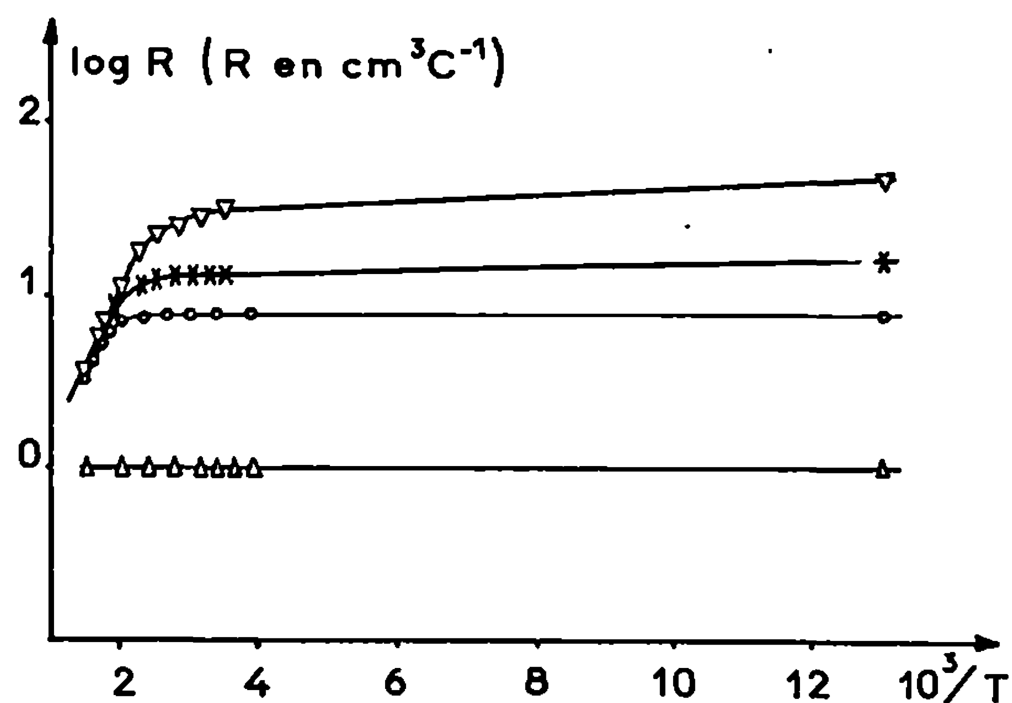
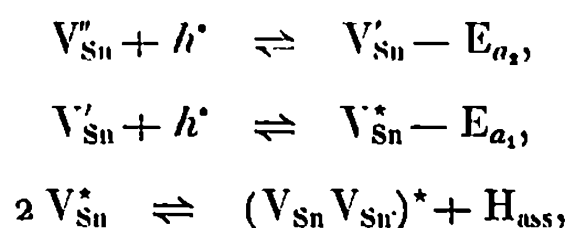


Fig. 2 A. — PbS « type *n* ».

type *p*), soit avec un excès de plomb (conductibilité de type *n*), le cristal comporte alors des vacances en plomb et des vacances en soufre simplement ionisées. Les premières sont majoritaires dans un cristal de type *p*, les dernières dans un cristal de type *n* (4).

Dans les intervalles de température étudiés, — 60°, + 500°C pour le sulfure d'étain, — 190, + 300°C pour le sulfure de plomb (8), les figures précédentes montrent qu'aux basses températures le coefficient de Hall est extrinsèque puisqu'il dépend de la composition de chaque échantillon tandis que, dans le domaine des hautes températures, il est négatif et intrinsèque car toutes les courbes admettent une partie linéaire commune.

Dans la région extrinsèque, les courbes des figures 2 relatives au sulfure de plomb présentent une allure normale; par contre, dans le cas du sulfure d'étain (*fig.* 1), il se produit au voisinage de 220°C une croissance rapide du coefficient de Hall. Cette anomalie correspondant à une décroissance du nombre de porteurs lorsque la température augmente peut être expliquée par une association des vacances en étain schématisée par les réactions quasi chimiques suivantes :



$$V''_{Sn} + h^{\bullet} \rightleftharpoons V'_{Sn} - E_{a_1},$$

$$V'_{Sn} + h^{\bullet} \rightleftharpoons V^{*}_{Sn} - E_{a_2},$$

$$2\,V^{*}_{Sn} \rightleftharpoons (V_{Sn} V_{Sn})^{*} + H_{ass},$$

V'_{Sn} et V''_{Sn} représentent des vacances en étain négatives simplement et doublement ionisées, V^{*}_{Sn} et $(V_{Sn}V_{Sn})^{*}$ des vacances neutres simples et associées, $h^{\cdot}$ des trous libres positifs.

Des recuits de plusieurs heures effectués entre 220 et 500°C [(2), (5)] permettent d'atteindre l'état d'équilibre et de déterminer l'énergie d'association $H_{ass} = -1{,}60$ eV. Cette valeur négative montre que la concentration en associations $[(V_{Sn}V_{Sn})^{*}]$ décroît quand la température augmente;

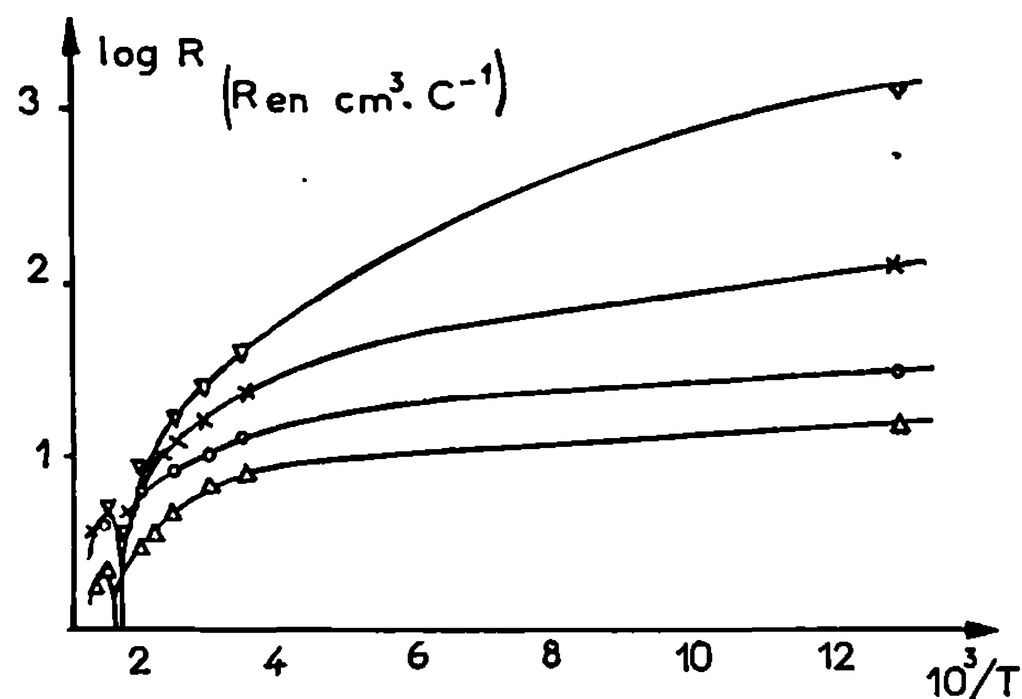


Fig. 2 B. — PbS « type *p* ».

les courbes de variations thermiques devraient donc présenter une croissance brutale au voisinage de 220°C, puis une décroissance régulière. L'augmentation progressive du coefficient de Hall observée entre 220 et 400°C peut s'expliquer par le fait que les valeurs obtenues ne correspondent pas à des états d'équilibre puisque leur détermination est faite 5 mn environ après que la température a été atteinte; or les études de recuit montrent que l'obtention de l'équilibre demande plusieurs heures. A partir des coefficients de Hall déterminés entre — 60 et + 220°C pour SnS, — 190 et + 60°C pour PbS, il est possible de calculer les énergies d'ionisation des vacances en étain, des vacances en plomb et des vacances en soufre; ces énergies sont faibles et varient avec la concentration en vacances (2).

Dans la région intrinsèque, le nombre d'électrons excités n_i à une température donnée est déduit de la valeur du coefficient de Hall R par la relation $n_i = -(3\pi/8\,eR)\,[(b-1)/(b+1)]$ où b représente le rapport de la mobilité des électrons à celle des trous (9). La considération de l'expression théorique $n_i = AT^{3/2}e^{-E_i}/2\,kT$ permet la détermination de la largeur de bande interdite E_i à partir de la pente de la droite $\ln n_i/T^{3/2} = f(1/T)$; cette largeur de bande interdite varie avec la température suivant les expressions $E_i = (1{,}38 - 6{,}2.10^{-4}\,T)$ eV pour SnS et $E_i = (0{,}23 + 5{,}5.10^{-4}\,T)$ eV pour PbS : ces résultats sont en bon accord avec la relation $E_i = (1{,}21 - 4{,}8.10^{-4}\,T)$ eV, déterminée optiquement par Rau dans le cas du sulfure d'étain et avec la relation

$E_i = (0,20 + 5.10^{-4}\,T)$ eV, déduite des données de Kröger ([6]) ainsi qu'avec les résultats de Scanlon relatifs au sulfure de plomb ([7]). On doit noter que l'obtention du domaine intrinsèque du sulfure d'étain à des températures relativement basses (400°C) malgré la valeur élevée de E_i, est due à la diminution rapide du nombre de trous extrinsèques provoquée par le phénomène d'associations.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

([1]) A. Lichanot et S. Gromb, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 174.
([2]) A. Lichanot et S. Gromb, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
([3]) H. Rau, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1966, p. 761.
([4]) J. Bloem, *Philips Res. Rep.*, 11, 1956, p. 273.
([5]) W. Albers, C. Haas, H. J. Vink et J. D. Wasscher, *J. Appl. Phys., Suppl.* 32, 1961, p. 2220.
([6]) F. A. Kröger, *The Chemistry of imperfect crystals*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964, p. 496.
([7]) R. F. Brebick et W. W. Scanlon, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 598.

([8]) Au-dessous de — 60°C, la valeur élevée de la résistivité de certains échantillons de SnS rend imprécise la détermination du coefficient de Hall. Des changements de composition consécutifs à un départ de soufre se produisent à partir de 500°C pour SnS et à partir de 250°C pour PbS.

([9]) Les valeurs $b = 3$ ([3]) pour SnS et $b = 1,4$ ([7]) pour PbS ont été adoptées.

(*Laboratoire de Chimie Structurale,*
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Pau,
Groupe de Chimie Physique,
avenue Philippon,
64-*Pau, Basses-Pyrénées.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Composés d'insertion dans le graphite à partir de réactifs en solution.* Note (*) de Mlle **Daria Ginderow** et M. **Ralph Setton**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les solutions de métaux alcalins dans les systèmes tétrahydrofuranne-benzonitrile ou diméthoxyéthane-benzophénone réagissent avec le graphite et donnent des composés d'insertion ternaires du premier stade de formule idéale $Na(S_1)_3C_{64}$, $Na_3(S_1)_3C_{128}$, $K_3(S_1)_2C_{150}$, $Na(S_2)C_{32}$ et $K(S_2)C_{32}$, où (S_1) désigne une molécule de tétrahydrofuranne et (S_2) une molécule de diméthoxyéthane, et un composé d'insertion quaternaire du premier stade de formule $Li(S_1)_{0,75}(S_3)_{0,25}C_{27}$ où (S_3) désigne une molécule de benzonitrile.

Les spectres de rayons X ainsi que des mesures de R. P. E. ont été faits sur les composés et les résultats de ces mesures confrontés avec diverses hypothèses sur l'état des molécules organiques.

Les composés $Na(S)C_{27}$, $Li(S)C_{32}$, $Na(S_1)C_{64}$ et $K(S_1)C_{75}$ [1] où (S) désigne une molécule d'hexaméthylphosphorotriamide et (S_1) une molécule de tétrahydrofuranne, ont été déjà préparés par actions des solutions des divers métaux alcalins dans les solvants appropriés [[2], [3]].

L'extension de cette méthode de préparation nous a permis d'obtenir de nouveaux composés dont les caractéristiques sont données ci-dessous. Dans tous les cas, la préparation a été effectuée à l'abri de l'air [[4], [5]] et les composants dosés individuellement (spectrophotométrie de flamme pour le métal, réactif de Simon pour le graphite, chromatographie en phase gazeuse ou spectrophotométrie pour la molécule organique).

Avec le benzonitrile (S_3) dans le tétrahydrofuranne, on obtient les produits suivants : $Na(S_1)_3C_{64}$, $Na_3(S_1)_3C_{128}$, $K_3(S_1)_2C_{150}$ et $Li(S_1)_{0,75}(S_3)_{0,25}C_{27}$.

Avec la benzophénone dans le diméthoxyéthane (S_2), les produits obtenus sont : $Na(S_2)C_{32}$ et $K(S_2)C_{32}$.

Les spectres de diffraction de rayons X (méthode Debye-Sherrer) montrent qu'il s'agit de composés du premier stade; les paramètres sont donnés dans le tableau [6]. Le paramètre *c* fait intervenir dans tous les cas quatre couches en insertion. De même, les paramètres *a* et *b* sont toujours respectivement multiples de 4,24 et 2,46 Å. L'étude détaillée des spectres de rayons X [4] indique de $Na(S_1)_3C_{64}$, $Na(S_2)C_{32}$ et $K(S_2)C_{32}$ font partie du système orthorhombique à faces A centrées, $Na_3(S_1)_3C_{128}$ et $Li(S_1)_{0,75}(S_3)_{0,25}C_{27}$ appartiennent au système orthorhombique primitif, tandis que $K_3(S_1)_2C_{150}$ appartient au système hexagonal primitif.

Les spectres de R. P. E. (340 MHz) ont été effectués et les valeurs ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau. Aux nouveaux résultats ont été ajoutés ceux déjà obtenus avec les composés préparés précédemment [4].

D'une manière générale, on remarque que d_i diminue lorsque le nombre atomique du métal augmente, à l'inverse de ce qui se passe dans les composés binaires. L'explication de ceci réside probablement en premier dans la

TABLEAU.

	$\frac{a}{4,24\ \text{Å}}$.	$\frac{a}{2,46\ \text{Å}}$.	$d_i = \frac{c}{4}$ (Å).	ΔH (Gs).	$\frac{A}{B}$.	g ± 0,002.	10^{21} spin/mole.
1. $Li(S)C_{32}$	4	8	7,48	0,20	1,10	2,000	6,5
2. $Li(S_1)_{0,75}(S_3)_{0,25}C_{27}$	6	9	7,44	0,35	1,20	2,002	3,2
3. $Na(S)C_{27}$	3	–	7,63	0,20	1,15	2,000	1,5
4. $Na(S_1)_3C_{64}$	4	8	7,40	0,75	1,20	2,001	33
5. $Na(S_1)C_{64}$	4	8	7,24	0,99	1,20	2,000	34
6. $Na_3(S_1)_3C_{128}$	4	8	7,24	0,99	1,35	1,998	13
7. $Na(S_2)C_{32}$	4	8	7,24	0,56	1,25	2,000	29
8. $K(S_2)C_{32}$	4	8	7,24	0,56	1,25	2,000	32
9. $K_3(S_1)_2C_{150}$	5	–	6,93	1,50	1,10	1,997	21
10. $K(S_1)C_{75}$	5	–	6,96	2,10	1,20	1,998	34

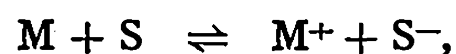
S : Hexaméthylphosphorotriamide, $O \leftarrow P[N(CH_3)_2]_3$; S_1 : Tétrahydrofuranne, $(CH_2)_4O$; S_2 : Diméthoxyéthane, $(CH_3OCH_2)_2$; S_3 : Benzonitrile, C_6H_5CN.

diminution d'électronégativité qui accompagne l'augmentation de Z et qui accroît l'attraction entre les plans graphitiques chargés négativement et les ions métalliques positifs.

Par ailleurs, l'examen du tableau montre aussi que ΔH augmente lorsque la distance entre les plans graphitiques diminue. Bien que l'augmentation de Z contribue à élargir ΔH, on voit, en comparant des composés ne contenant que des constituants identiques (par exemple, les composés n°s 4, 5 et 6 ou 8 et 9), que l'effet n'est pas seulement dû aux différences de nombre atomique. Or, le signal est manifestement dû à la fois à des électrons célibataires localisés et à des électrons de conduction, comme l'indique la valeur du rapport A/B. L'augmentation relative du nombre d'atomes de métal par rapport au nombre d'atomes de carbone (*cf.* composés n°s 5 et 6) rend le signal plus dysonien mais n'affecte pratiquement pas ΔH. Par contre, la variation du rapport M/S entre le nombre d'atomes de métal et de molécules de solvant semble être en relation directe avec ΔH (*cf.* composés n°s 4, 5 et 6, 8 et 9). On serait ainsi amené à admettre que les interactions métal-solvant seraient responsables de l'élargissement, autant que les interactions métal-graphite. Or, le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques ne provoque un rétrécissement que lorsqu'il s'agit d'électrons identiques; dans tout autre cas (espèces paramagnétiques différentes, ou, simplement, champ magnétique nucléaire différent), on sait que le recouvrement mène à un élargissement du signal. Dans le cas présent, on peut admettre : 1° que la diminution de d_i augmente le recouvrement des fonctions d'ondes des atomes métalliques et des électrons délocalisés dans les plans graphitiques, ce qui provoquerait une augmentation de ΔH, conformément à ce que l'on observe; 2° que la diminution du nombre de molécules de solvant lorsque l'on passe de $Na(S_1)_3C_{64}$ (pour lequel ΔH = 0,75) à NaS_1C_{64} (ΔH = 0,99), provoque non pas une diminution

du recouvrement des fonctions d'ondes du métal et du solvant (ce qui rétrécirait le signal) mais doit donc plutôt diminuer le recouvrement entre des molécules identiques, donc de solvant.

Il s'ensuit qu'une partie des atomes de métal est probablement ionisée suivant :



$$M + S \rightleftharpoons M^{+} + S^{-},$$

ce qui donnerait l'équivalent des complexes de charge déjà connus.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) De nouvelles déterminations nous ont conduits à adopter cette formule plutôt que $K(S_1)C_{72}$ donnée précédemment (3).

(2) D. Ginderow et R. Setton, *Carbon*, 6, 1968, p. 81.

(3) D. Ginderow et R. Setton, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1515.

(4) D. Ginderow, *Thèse*, Orléans, 1969, A. O. 3577.

(5) Graphite de Ceylan de la Société Carbone-Lorraine.

(6) Pour les composés déjà signalés dans les Notes [(2), (3)], les paramètres cristallins ainsi que les résultats des mesures de R. P. E. ont dû être modifiés. De ce fait, $Na(S)C_{27}$, $K(S_1)C_{75}$ appartiennent au système hexagonal primitif et $Li(S)C_{32}$, $Na(S_1)C_{64}$ au système orthorhombique primitif pour l'un, et à faces A centrées pour l'autre.

(Laboratoire de Chimie IV,
Faculté des Sciences,
45-*Orléans-La Source, Loiret.*)

PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Photooxydation ménagée des paraffines et oléfines sur l'anatase à température ambiante.* Note (*) de MM. **Marc Formenti**, **François Juillet** et **Stanislas Jean Teichner**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les paraffines et les oléfines sont oxydées en cétones à la température ambiante, avec une sélectivité élevée, en présence d'oxyde de titane soumis à l'irradiation ultraviolette.

L'oxydation ménagée des oléfines par des méthodes de catalyse hétérogène fournissant essentiellement des aldéhydes et des cétones est réalisée depuis fort longtemps ([1]) et a donné lieu à des procédés industriels largement exploités ([2]) à des températures comprises entre 300 et 500°C en présence de catalyseurs à base d'oxydes de Cu, Bi, Mo, V. Par contre, seule l'oxydation totale a pu être enregistrée avec des paraffines, à des températures inférieures à 500°C, en présence de catalyseurs à base d'oxydes des métaux de transition. Cet échec dans le procédé d'oxydation thermique ménagée des alcanes semble imputable à la réaction radicalaire en phase homogène, initiée à la surface du catalyseur et conduisant aux produits d'oxydation complète ([3]). Les radicaux hydrocarbonés forment des composés peroxydiques, du type $RO_2^{\bullet}$, fortement adsorbés à la surface du catalyseur par l'intermédiaire de l'oxygène en passant par la formation d'hydroperoxyde du type ROOH. Il semble que ce soit l'énergie de la liaison entre le gaz oxygène adsorbé et la surface du catalyseur qui est responsable de la forte rétention par la surface des radicaux peroxydes formés et traduit ainsi l'intervention de la chaîne « destructo-oxydante » conduisant à des produits d'oxydation complète ([3]).

Or, l'oxygène peut s'adsorber sur un solide sous forme d'espèces telles que $O^{2-}_{(ads)}$, $O^{-}_{(ads)}$, $O^{-}_{2(ads)}$ d'énergie de liaison décroissante et de mobilité croissante. Les composés oxydés, sous forme radicalaire, engendrés par l'espèce la plus faiblement liée au catalyseur, n'étant pas, non plus, fortement liés, seraient capables de conduire à des produits d'oxydation ménagée ([3]).

Pour pouvoir réaliser une telle réaction avec les alcanes, le procédé catalytique doit donc satisfaire à deux impératifs :

1° le catalyseur doit être actif à une température inférieure à 200°C, garantissant l'absence de la réaction radicalaire homogène, néfaste à l'oxydation ménagée;

2° ce catalyseur doit adsorber l'oxygène sous la forme $O^-_{2(ads)}$. Or, à la température ambiante et à des températures supérieures, les oxydes métalliques catalyseurs d'oxydation adsorbent l'oxygène le plus souvent sous forme de $O^-_{(ads)}$ ou $O^{2-}_{(ads)}$ (4).

Cependant, notre attention fut attirée par l'oxyde de titane (anatase), sous forme de particules sphériques non poreuses (5), qui n'est pas un catalyseur typique d'oxydation, mais qui, soumis à l'action du vide et du rayonnement ultraviolet, à la température ambiante, perdait de l'oxygène en devenant non stoechiométrique. Cette réaction a été trouvée réversible et une photoadsorption supplémentaire d'oxygène sous pression de ce gaz a été constatée (6). En l'absence de rayonnement, l'oxygène est chimisorbé sur TiO_2 sous la forme $O^-_{2(ads)}$ entre 130 et 170°K, $O^-_{(ads)}$ entre 200 et 260°K et $O^{2-}_{(ads)}$ entre 370 et 500°K (7). Ces données montrent qu'aux températures où les hydrocarbures sont encore gazeux (et non liquides ou solides) l'oxygène se trouve activé par TiO_2 sous une forme défavorable (O^- ou O^{2-}). Effectivement, nos premières tentatives d'oxydation catalytique de paraffines sur TiO_2 ont montré, soit une absence totale d'oxydation si la température était trop faible ($T < 300°C$), soit une oxydation totale aux températures plus élevées ($T > 300°C$). Mais compte tenu de nos observations concernant l'action de l'irradiation ultraviolette sur TiO_2, il nous a paru judicieux de réaliser des essais d'oxydation à la température ambiante en soumettant le catalyseur à l'irradiation. Les résultats furent alors très encourageants et ont conduit à la méthode décrite dans cette Note.

Des publications récentes (8) et nos propres travaux concernant la photoadsorption d'oxygène sur TiO_2 indiquent effectivement que l'espèce présente à la température ambiante, sous irradiation ultraviolette, est $O^-_{2(ads)}$. La concentration à la surface du solide en cette espèce est susceptible de dépendre, entre autres, de la quantité du rayonnement, de la pression du gaz et aussi de la surface de TiO_2 exposé à l'irradiation ultraviolette. Dans le cas de TiO_2 poreux, les zones se trouvant à l'intérieur des capillaires sont plus difficilement exposées aux radiations. La forme du catalyseur la plus souhaitable est donc une forme non poreuse, de manière à diminuer les zones d'ombre, mais dotée néanmoins d'une surface spécifique aussi développée que possible. Ces qualités se retrouvent dans les particules sphériques d'anatase, préparée soit au réacteur à flamme (5), soit par décomposition thermique de la vapeur d'isopropylate de titane (9), de surface spécifique de l'ordre de 100 m²/g lorsque les sphères ont un diamètre de l'ordre de 150 Å.

Le catalyseur est disposé, en couche mince et uniforme, sur une membrane poreuse en acétate de cellulose (Millipore), placée à l'intérieur d'un réacteur cylindrique (diamètre : 60 mm) vertical, muni à sa partie supérieure d'une fenêtre en quartz permettant l'irradiation du lit catalytique

par une source de rayonnement ultraviolet. Les gaz réactionnels sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Il a été vérifié que seuls les grains du catalyseur qui sont exposés directement aux radiations ultraviolettes sont actifs. En effet, la courbe représentant l'activité du catalyseur en fonction de sa masse répartie uniformément sur la surface de la membrane poreuse est une droite jusqu'à une certaine masse critique. Au-delà, elle s'infléchit vers l'axe où est portée la masse du catalyseur utilisé. Pour l'oxyde de titane préparé au réacteur à flamme ($S_{spéc.} = 70 m^2/g$), la valeur de cette masse critique est de 17 mg.

Les essais d'oxydation d'isobutane à température ambiante sous irradiation ont été conduits avec un mélange de composition : O_2, 25 %; hélium (gaz porteur), 37,5 %; isobutane, 37,5 %, avec un débit total de 1 l/h. L'analyse chromatographique met en évidence un seul produit d'oxydation ménagée qui est l'acétone, à côté du gaz carbonique, de l'eau et du réactif non consommé. Un test d'oxydation photocatalytique de l'acétone, dans les mêmes conditions, a été négatif, ce qui montre que CO_2 et H_2O ne peuvent provenir que de l'isobutane et non de l'acétone. Le rapport de la quantité de CO_2 à la quantité d'acétone formée devrait être égal à 1 si seule la réaction d'oxydation ménagée avait lieu. Comme ce rapport est trouvé expérimentalement supérieur à 1, une fraction d'isobutane doit subir l'oxydation totale. La détermination par chromatographie de la quantité d'oxygène et d'isobutane consommés, d'acétone, de gaz carbonique et de vapeur d'eau formés permet d'établir le bilan de la réaction et de préciser la fraction d'isobutane oxydée en acétone et celle dégradée en CO_2 et H_2O, donc la sélectivité dans l'oxydation ménagée qui a été ainsi trouvée égale à 75 %, alors que le rendement total d'oxydation a été de 5 % (temps de contact estimé à 0,3 s pour le débit de 1 l/h). L'augmentation de la température du réacteur jusqu'à 100°C n'entraîne aucune variation de l'activité catalytique précédente, mais au-delà l'activité diminue et devient nulle à 150°C. De même, l'arrêt de l'irradiation entraîne immédiatement la cessation de toute activité catalytique. L'utilisation des filtres optiques a permis de préciser que le domaine de longueurs d'onde le plus actif est situé vers 3 400 Å.

Dans les mêmes conditions expérimentales, le *n*-butane est converti en butanone avec une sélectivité de 30 %, le propane en acétone avec une sélectivité de 33 %, de même que l'isobutène (sélectivité : 65 %). Par contre, seule une oxydation totale a été enregistrée dans le cas d'éthane, propène, 1-butène et 2-butène.

En conclusion, il semble qu'une nouvelle voie dans l'oxydation ménagée des hydrocarbures se trouve ouverte lorsqu'il est fait appel non plus à l'oxydation catalytique thermique mais à l'oxydation photocatalytique à température ambiante, permettant d'éliminer la part radicalaire homo-

gène de l'oxydation qui semble être responsable de la dégradation poussée des paraffines.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) G. W. Hearne et M. L. Adams, U. S. Patent, n° 2.451.485, 1948.
(2) G. W. Hearne et R. E. Furman, U. S. Patent, n° 2.991.320, 1961, Shell Intern. Petrol. Co.; British Patent, n° 912.686, 1962; R. S. Mann et D. Rouleau, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 3, 1964, p. 94.
(3) L. Ya. Margolis, *Problemy Kinetiki i Kataliza* (U. R. S. S.), 10, 1960, p. 410.
(4) E. R. S. Winter, *Adv. in Catal.*, 10, 1958, p. 196; F. S. Stone, *Ibid.*, 13, 1962, p. 1.
(5) J. Long et S. J. Teichner, *Rev. Hautes Tempér.*, 2, 1965, p. 47.
(6) F. Juillet, J. Long et S. J. Teichner, *Actes 90e Congr. Soc. Savantes*, Nice, 1965, p. 155.
(7) V. L. Rapaport, *Dokl. Akad. Nauk U. R. S. S.*, 163, 1963, p. 871.
(8) S. Fukuzawa, K. M. Sancier et T. K. Kwan, *J. Catalysis*, 11, 1968, p. 364.
(9) Travaux non publiés.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, Département de Chimie Physique, C. N. R. S., 39, boulevard du Onze-Novembre 1918, 69-Villeurbanne, Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Calcul du flux limite de diffusion sur un anneau tournant.* Note (*) de MM. **Gérard Cognet** et **Michel Daguenet**, présentée par M. René Lucas.

Les auteurs calculent l'expression de la densité du flux limite de diffusion sur différentes zones de l'anneau et discutent les résultats obtenus : pour des anneaux suffisamment larges, le flux est proportionnel à la vitesse angulaire ω élevée à la puissance 0,9, tandis que pour des anneaux étroits il est proportionnel à $\omega^{0,6}$.

Considérons un disque tournant avec une vitesse angulaire ω dans un mélange fluide de deux constituants. Délimitons sur ce disque un anneau de rayons R_0 et $R_0 + \Delta R_0$. Supposons que l'un des constituants, présent en concentration c (mole/cm^{-3}), soit consommé sur la surface de l'anneau au cours d'une réaction déterminée par le transport du réactif vers la surface et supposons que le centre du disque soit inactif. Posons $c = 0$ sur la surface de l'anneau et $c = c_\infty$ au sein du liquide. Supposons le régime hydrodynamique turbulent et le fluide à propriétés physiques constantes.

A partir de la distance R_0 du centre du disque, une couche limite de diffusion, dont l'épaisseur δ augmente avec la distance radiale r, se développe sur l'anneau. A une certaine distance radiale $r = R_0 + \Delta r_1$, la couche limite de diffusion atteint une épaisseur δ_1 imposée par la turbulence et proportionnelle à l'épaisseur de la couche de viscosité ([1]). Si y est la distance normale à la surface, pour $y \geq \delta$, $c = c_\infty$ et pour $y < \delta$, le transport de matière s'effectue essentiellement par diffusion moléculaire ([1]). On peut donc écrire, pour l'expression de la densité du flux limite de diffusion du réactif sur la surface de l'anneau

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} \tag{1}$$

où D est le coefficient de diffusion moléculaire du réactif. Cette expression est différente suivant que r est inférieur ou supérieur à $R_0 + \Delta r_1$. Nous nous proposons de calculer j dans ces deux cas.

1. $R_0 \leq r \leq R_0 + \Delta r_1$. — Il faut résoudre l'équation de la diffusion convective qui s'écrit dans la couche limite de diffusion, en appelant respectivement V_r et V_y les composantes radiale et normale de la vitesse :

$$V_r \frac{\partial c}{\partial r} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} \simeq D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \tag{2}$$

avec les conditions aux limites :

$$\begin{cases} \text{pour } y = \infty : & c = c_\infty ; \\ \text{pour } y = 0 \text{ et } r < R_0 : & c = c_\infty, \quad \dfrac{\partial c}{\partial y} = 0 ; \\ \text{pour } y = 0 \text{ et } r \geq R_0 : & c = 0. \end{cases} \tag{3}$$

On peut utiliser la méthode suivante [(1), (2)] : on calcule la fonction de courant ψ; on transforme (2) en prenant comme variable r et ψ; on exprime V_r en fonction de r et ψ. On a (3) : $V_r = \alpha v_0^2 y/\nu\sqrt{1+\alpha^2}$, où ν est la viscosité cinématique du fluide, $\alpha = 1/3$, v_0 la vitesse de frottement. Nous prenons pour v_0 la valeur obtenue par von Karman (4) qui présente l'avantage sur celle de Goldstein (3) de conduire aux résultats sans approximation supplémentaire. Posons donc

(4) $$v_0 = \sqrt{0{,}0264}\,(1+\alpha^2)^{\frac{7}{16}}\, r^{0,8}\,\omega^{0,9}\,\nu^{0,1}.$$

Par suite :

$$V_r = \gamma\omega y R_e^{\frac{4}{5}} \qquad \text{avec} \quad \gamma = 0{,}0264\,\alpha(1+\alpha^2)^{\frac{3}{8}}, \qquad R_e = \frac{r^2\omega}{\nu}.$$

On en déduit

(5) $$\psi = \gamma R_e^{\frac{4}{5}} \frac{r\omega y^2}{2}.$$

On pose ensuite :

(6) $$\xi = r^{3,3}, \qquad \zeta = \sqrt{\psi},$$

puis

$$\tau = \sqrt[3]{\beta}\,\zeta\,\xi^{-\frac{1}{3}}, \qquad \text{avec} \quad \beta = \frac{4\left(\dfrac{33}{90}\right)\nu^{\frac{2}{5}}}{\omega^{0,3}\,D\sqrt{2\gamma}}.$$

L'équation (2) s'écrit

(7) $$\frac{\partial^2 c}{\partial\tau^2} + 3\tau^2\frac{\partial c}{\partial\tau} = 0.$$

Avec les conditions aux limites habituelles ($c = c_\infty$ pour $\tau = \infty$ et $c = 0$ pour $\tau = 0$), l'équation (7) s'intègre aisément. Soit c^0 la solution ainsi obtenue. Comme l'équation de la diffusion convective exprimée en fonction des variables ξ et ζ reste invariante lors de la transformation $\xi \to \xi + \text{Cte}$, on en déduit que la solution cherchée satisfaisant aux conditions (3) s'obtient à partir de c^0 en remplaçant dans c^0, ξ par $\xi - R_0^{3,3}$. Finalement, on trouve

(8) $$j = \frac{Dc_\infty}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \sqrt[3]{\frac{3{,}3\gamma}{9}}\; \frac{\left(\dfrac{\nu}{D}\right)^{\frac{1}{3}} r^{0,2} \left(\dfrac{\omega}{\nu}\right)^{0,6}}{\left(1-\left(\dfrac{R_0}{r}\right)^{3,3}\right)^{\frac{1}{3}}}.$$

On voit que j est proportionnel à $\omega^{0,6}$ c'est-à-dire à la puissance $1/3$ du frottement [(5), (6)].

Le flux limite de diffusion sur un anneau de rayons R_0 et $R_0 + \Delta R_0$ est donc

(9) $$I = \int_{R_0}^{R_0+\Delta R_0} j.2\pi r.\,dr$$
$$= \frac{Dc_\infty}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \sqrt[3]{\frac{3{,}3\gamma}{D}} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\omega}{\nu}\right)^{0,6} \frac{\pi}{1{,}1}\,(R_0+\Delta R_0)^{2,2}\left(1-\left(\frac{R_0}{R_0+\Delta R_0}\right)^{3,3}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

2. $r \geqq R_0 + \Delta r_1$. — Selon Levitch [1] la densité du flux limite de diffusion est proportionnel à la racine carrée du coefficient de moment de frottement soit

$$j_1 = \frac{c_\infty \nu_0}{\lambda \left(\frac{\nu}{D}\right)^n}. \tag{10}$$

D'après l'expérience, [7] $\lambda \simeq 16$ et $n \simeq 2/3$. En remplaçant ν_0 et n par leur valeur respective, il vient

$$j_1 = \sqrt{0,0264}\, \lambda^{-1} (1+\alpha^2)^{\frac{7}{16}} c_\infty r^{0,8} \omega^{0,9} \nu^{0,1} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{-\frac{2}{3}}. \tag{11}$$

Cette quantité représente la densité du flux limite de diffusion aussi bien sur un disque tournant que sur un anneau tournant pourvu que $r \geqq R_0 + \Delta r_1$. Il est possible de déterminer Δr_1 en égalant (11) et (8) pour $r = R_0 + \Delta r_1$, on obtient alors l'équation qui donne Δr_1 en fonction de R_0, ω, α, λ, ν :

$$\frac{\sqrt[3]{\frac{3,3}{9}}\, \lambda \alpha^{\frac{1}{3}}}{(0,0264)^{\frac{1}{6}} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) (1+\alpha^2)^{\frac{5}{16}}} \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{0,3} = \frac{[(R_0 + \Delta R_0)^{3,3} - R_0^{3,3}]^{\frac{1}{3}}}{(R_0 + \Delta R_0)^{0,5}} \tag{12}$$

On déduit de (11) le flux limite de diffusion sur un anneau tournant de rayons R_0 et $R_0 + \Delta R_0$:

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_{R_0}^{R_0+\Delta R_0} j_1 . 2\pi r\, dr \\ &= \frac{\sqrt{0,0264}\,(1+\alpha^2)^{\frac{7}{16}}}{\lambda} \frac{2\pi}{2,8} c_\infty \frac{\nu^{0,1} \omega^{0,9}}{\left(\frac{\nu}{D}\right)^{\frac{2}{3}}} (R_0 + \Delta R_0)^{2,8} \left[1 - \left(\frac{R_0}{R_0 + \Delta R_0}\right)^{2,8}\right]. \end{aligned} \tag{13}$$

La quantité devant le crochet, que nous noterons I_1^0, correspond à un disque tournant de rayon $R_0 + \Delta R_0$; elle est semblable à celle obtenue par Levitch [1].

3. Discussion. — On voit que (13) diffère de l'expression empirique [7] :

$$I_1 = I_1^0 \left(1 - \left(\frac{R_0}{R_0 + \Delta R_0}\right)^{\frac{5}{2}}\right)^{\frac{4}{5}}. \tag{14}$$

Pour $(R_0/R_0 + \Delta R_0) \leqq 0,70$, la différence reste inférieure à 4 %, c'est-à-dire aux erreurs de mesures. Pour les valeurs supérieures, la relation (13) conduit à des valeurs plus faibles que celles mesurées. Cet écart peut s'expliquer par le fait que plus la largeur ΔR_0 des anneaux est faible, plus la zone sur laquelle la densité du flux est donnée par (13) prend de l'importance (il faut alors admettre que l'influence de cette zone se fait sentir beaucoup plus sur le facteur de proportionnalité à ω plutôt que sur l'expo-

sant de ω). Le rapport des flux donnés par (9) et (13) est en effet égal à.

$$(15) \qquad \frac{I}{I_1} \simeq 20,2 \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{0,3} \frac{\left[(R_0 + \Delta R_0)^{3,3} - R_0^{3,3}\right]^{\frac{2}{3}}}{\left[(R_0 + \Delta R_0)^{2,8} - R_0^{2,8}\right]}.$$

A partir des valeurs numériques données dans [7] ($Nu_d = 15,55.10^3$, $R_e = 9,4.10^5$, $\nu = 874.10^{-5}\,cm^2.s^{-1}$, $D = 1,13.10^{-5}\,cm^2.s^{-1}$, $R_0 + \Delta R_0 = 4,95\,cm$) on calcule la nouvelle valeur $\lambda \simeq 17,4$ à l'aide de l'expression I_1^0 déduite de (13). En prenant $\Delta R_0 = 0,275$ cm, $R_0 = 4,7$ cm, $R_e = 10^6$, on trouve $\Delta r_1 \simeq 0,35$ mm à l'aide de (12), puis $(I/I_1) \simeq 1,5$ à l'aide de (15). Puisque $\Delta r_1 \simeq R_0/8$, on en déduit que, dans ces conditions, le flux sur l'anneau est supérieur de 6 % environ à la valeur donnée par (13).

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) V. G. LEVITCH, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, 1962 (trad. angl.).
(2) M. DAGUENET, *Int. J. Heat Mass. Transfer*, 12, 1969, p. 1073-1080.
(3) S. GOLDSTEIN, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 31, 1935, p. 232-241.
(4) T. VON KARMAN, *Z. angew. Math. Mech.*, 1, 1921, p. 244-250.
(5) G. COGNET, *Thèse Doct. Univ.*, Nancy, 1968, p. 37 et 57.
(6) MITCHELL et T. J. HANRATTY, *J. Fluid Mechanics*, 26, part 1, 1966, p. 199-221.
(7) M. DAGUENET, *Int. J. Heat Mass. Transfer*, 11, 1968, p. 1581-1596.

(G. C. : *Faculté des Sciences d'Alger,*
Laboratoire de Mécanique des Fluides,
2, rue Didouche-Mourad, Alger, Algérie;
M. D. : *Faculté des Sciences d'Alger,*
Laboratoire d'Électrochimie,
2, rue Didouche-Mourad, Alger, Algérie.)

SPECTROCHIMIE. — *Spectre d'émission du monofluorure de titane.* Note (*) de MM. **André Chatalic, Pascal Deschamps** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Georges Champetier.

La flamme résultant du bombardement de molécules TiF_4 par de l'hélium activé émet des nouveaux systèmes de bandes. Le groupe le plus intense (4 030-4 090 Å) constitue la séquence $\Delta v = 0$ de la transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$ du monofluorure de titane.

Nous avons décrit dernièrement les spectres des monochlorure et monobromure de titane [(1), (2)]. Seul celui de TiCl était connu auparavant, mais uniquement en émission [(3) à (5)]. Dans les deux cas, le groupe de bandes le plus intense correspond à une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$. Poursuivant cette étude spectroscopique des monohalogénures de titane, nous étudions maintenant le spectre d'émission du monofluorure qui ne semble pas avoir été découvert jusqu'à présent.

Les radicaux TiF sont produits en bombardant les vapeurs du tétrafluorure de titane avec de l'hélium activé par décharge haute fréquence (6). La pression d'hélium étant fixée à 2 Torr, il est nécessaire de chauffer constamment le fluorure solide pour stabiliser une flamme bleu pâle dans la chambre réactionnelle. Nous photographions les bandes sur plaques « Kodak » 103 *a* 0 :

— à faible dispersion avec un spectrographe à prisme;

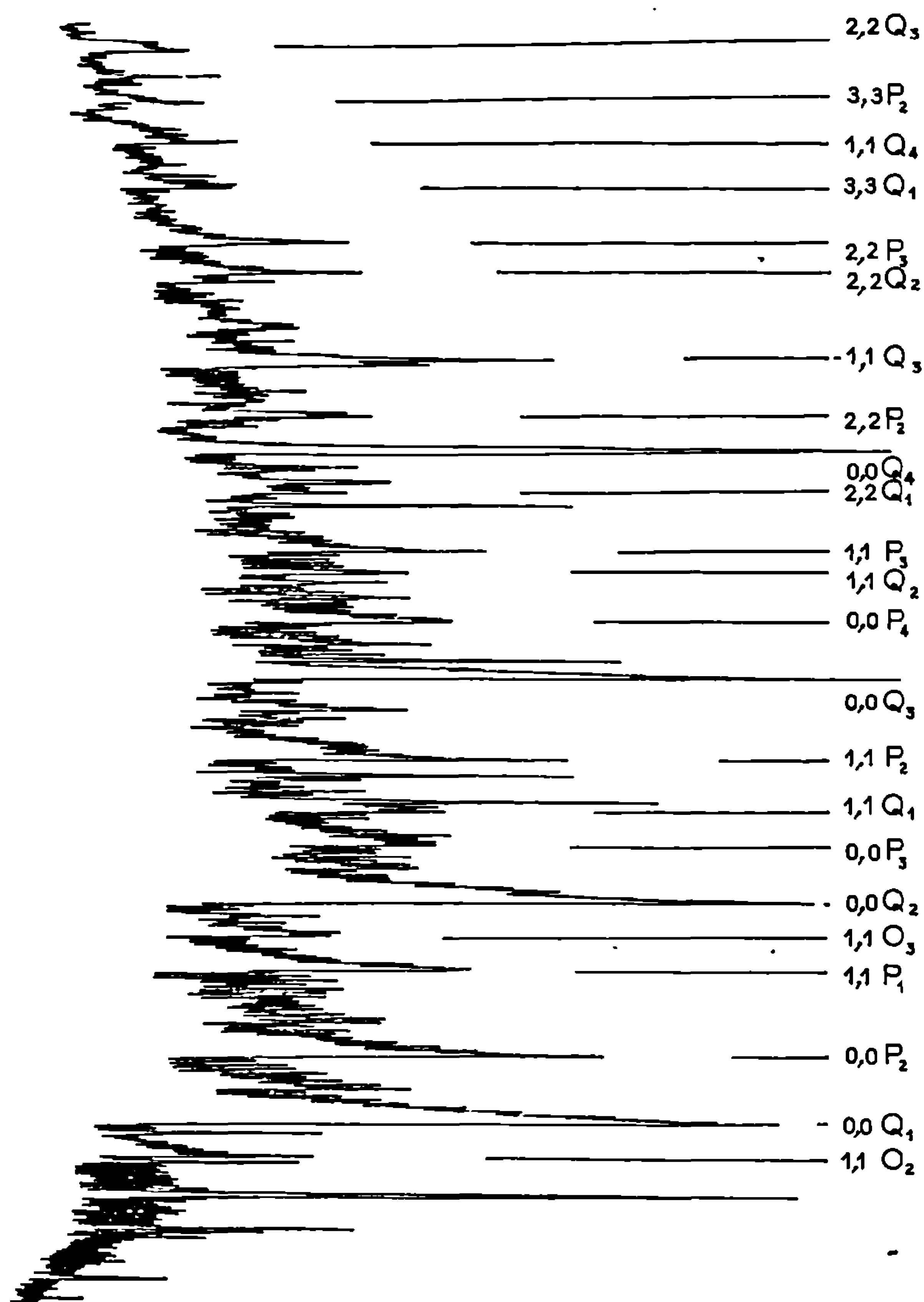
— à grande dispersion avec un spectrographe à réseau (dispersion inverse : 0,85 Å/mm vers 4 080 Å; fente : 40 μm; pose : 2 h).

Le spectre contient de nombreuses raies atomiques émises pour la plupart par le titane, et trois groupes de bandes : 3 940-4 090 Å, 3 875-3 910 Å et 3 640-3 780 Å.

L'intensité du second groupe est faible par rapport à celle des deux autres. Les bandes des deux premiers systèmes sont dégradées vers le violet et celles du troisième vers le rouge. Le nombre des têtes de bandes repérées dans les 2e et 3e groupes est insuffisant pour en permettre l'analyse et nous n'aborderons ici que celle du premier système (*figure*).

Il est constitué par un groupe de bandes très intenses, se développant vers le violet et contenant de nombreuses têtes, en dehors duquel nous ne pouvons déceler qu'un petit nombre d'autres bandes de faible intensité. Son aspect est semblable à celui des systèmes de TiCl à 4193 Å et de TiBr à 4 278 Å. Il est donc logique de chercher à l'interpréter de façon identique comme une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$. L'état inférieur pourrait être l'état fondamental de la molécule, celui-ci devant être du type $^4\Sigma^-$ comme celui de la molécule isoélectronique VO [(7), (8)]. Ainsi que pour la plupart

des systèmes similaires $\Pi - \Sigma$ déjà analysés pour de nombreux halogénures des éléments de transition, nous admettons que l'état Π est intermédiaire entre les cas (*a*) et (*b*) de Hund. Les caractères d'une transition $^4\Pi - {}^4\Sigma$ sont alors ceux précisés par Shenyavskaya et coll. dans leur



Enregistrement microdensitométrique de la séquence $\Delta v = 0$ de TiF.

étude de TiCl ([5]). Les bandes étant dégradées vers le violet, des têtes peuvent se former dans les branches Q, P, O, N qui correspondent à $\Delta K = 0, -1, -2, -3$, de telle sorte que les distances entre les têtes répondent approximativement à

$$3(\nu_Q - \nu_P) = \nu_P - \nu_O \quad \text{et} \quad 5(\nu_Q - \nu_P) = \nu_O - \nu_N.$$

Les têtes Q analogues de chaque composant doivent avoir sensiblement la même intensité et les branches satellites doivent être moins intenses que les branches principales.

TABLEAU.

Classification vibrationnelle,
nombres d'onde et intensités relatives des bandes de TiF.

		$^4\Pi_{-1/2}-{}^4\Sigma$.	$^4\Pi_{1/2}-{}^4\Sigma$.	$^4\Pi_{3/2}-{}^4\Sigma$.	$^4\Pi_{5/2}-{}^4\Sigma$.
0,0	Q.....	24 526,8 (10)	24 572,0 (10)	24 618,2 (10)	24 664,5 (6)
	P.....	–	24 540,6 (6)	24 583,6 (2)	24 629,7 (4)
	O.....	–	–	–	24 552,5 (0)
1,1	Q.....	24 590,6 (3)	24 639,7 (2)	24 683,0 (4)	24 729,6 (1)
	P.....	24 556,7 (4)	24 601,2 (5)	24 644,4 (4)	24 690,7 (0)
	O.....	–	24 520,1 (1)	24 565,0 (2)	–
2,2	Q.....	24 656,1 (1)	24 702,4 (3)	24 748,7 (2)	24 802,0 (2)
	P.....	24 625,1 (0)	24 672,0 (2)	–	–
3,3	Q.....	–	24 762,7 (2)	–	–
	P.....	–	24 737,6 (1)	–	–
1,0 :	Q.....	25 197,7 (2)	25 246,3 (2)	25 289,2 (0)	–

Les mesures montrent que de nombreuses têtes sont séparées par un intervalle de l'ordre de 46 cm^{-1}. C'est en particulier le cas des quatre têtes les plus intenses à 24 526,8, 24 572,0, 24 618,2 et 24 664,5 cm^{-1}. Ce sont donc les têtes Q correspondant à chacun des composants de l'état supérieur $^4\Pi$; l'enregistrement microdensitométrique montre que les têtes ont presque des profils de raies, ce qui indique que B′ est voisin de B″, donc que ω'_e doit être peu différent de ω''_e; dans ce cas les bandes intenses sont celles de la séquence $\Delta v = 0$ et nous pouvons donc attribuer ces têtes aux branches (0, 0) Q. La recherche des têtes P et des autres branches de la séquence est plus délicate; la classification que nous proposons interprète pratiquement toutes les têtes observées. La tête P de la bande (0, 0) du 1er composant manque, mais nous observons, à partir de la tête Q et vers les grandes longueurs d'onde, une branche à structure rotationnelle assez bien résolue dans laquelle l'intensité des raies passe par un maximum pour s'annuler ensuite dans la région où devrait se former la tête. L'absence de cette tête, liée au fait que les raies de cette branche sont à peu près équidistantes, le profil aigu des têtes Q, tout ceci montre que B′ et B″ sont peu différents; il est donc normal de s'attendre à de grandes distances entre les têtes Q et P des autres bandes.

Ce classement nous paraît le plus probable, bien qu'il soit possible de commencer par choisir les têtes 1,1 Q et 2,2 Q du 1er composant à 24 540,6 et 24 556,7 cm^{-1}. Mais il est alors difficile d'expliquer la présence des têtes peu intenses situées après les bandes du 4e composant. Seule l'analyse rotationnelle pourrait permettre une identification définitive. Mais, bien que nous puissions distinguer une structure rotationnelle dans nos bandes, la dispersion des spectrographes utilisés reste insuffisante pour pouvoir l'entreprendre, à cause de l'enchevêtrement des nombreuses branches présentes.

Dans les séquences $\Delta v = +1$, $+2$, nous n'observons que quelques bandes de faible intensité, dont les nombres d'onde, en cm^{-1}, sont :

— 25 197,7 (2); 25 221,0 (0); 25 233,1 (2); 25 246,3 (2); 25 265,7 (1); 25 289,2 (0).

— 25 895,4 (0); 25 933,0 (0); 25 952,5 (0).

Leur nombre restreint ne permet pas de les classer de façon certaine. Il ne nous est donc pas possible de déterminer les constantes vibrationnelles avec précision. Nous obtenons, avec l'interprétation choisie (9) :

$$\omega''_e\ (cm^{-1}) = 607{,}1 + 2x''_e\omega''_e,$$
$$\omega'_e\ (cm^{-1}) = 670{,}9 + 2x'_e\omega'_e.$$

Les spectres à grande résolution ont été réalisés à l'Observatoire de Meudon, au laboratoire de M. Weniger, Maître de recherches au C.N.R.S.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) A. CHATALIC, P. DESCHAMPS et G. PANNETIER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1111.

(2) A. CHATALIC, P. DESCHAMPS et G. PANNETIER, *J. Chim. phys.* (sous presse).

(3) K. R. MORE et A. H. PARKER, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 1150.

(4) V. R. RAO, *Indian J. Phys.*, 23, 1949, p. 535.

(5) E. A. SHENYAVSKAYA, YU. YA. KUZYAKOV et V. M. TATEVSKII, *Opt. and Spectrosc.*, 12, 1962, p. 197.

(6) P. DESCHAMPS, A. F. ROBERT et G. PANNETIER, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1084.

(7) K. D. CARLSON et C. MOSER, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 3259.

(8) D. RICHARDS et R. F. BARROW, *Nature*, 217, 1968, p. 842.

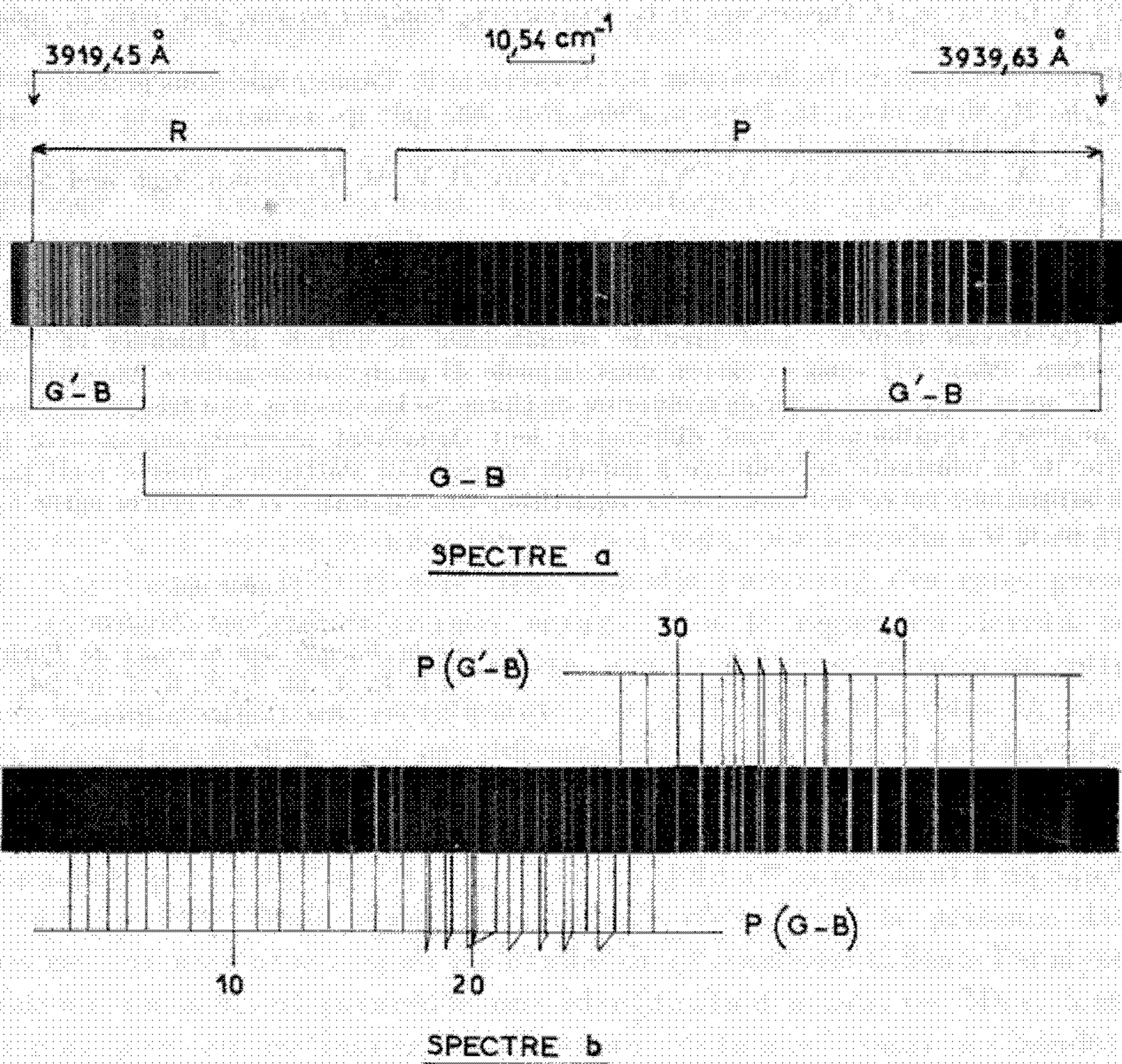
(9) Ce travail terminé, nous prenons connaissance de l'étude de Diebner et Kay (*J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 3547), dans laquelle ils analysent le spectre d'absorption de TiF après la pyrolyse-éclair de trifluorure de titane. Si les spectres sont très semblables, les analyses vibrationnelles sont différentes; leur classement s'accorde mieux avec la valeur de la constante de couplage à laquelle on pourrait s'attendre, mais il n'est pas très satisfaisant en ce qui concerne la répartition des intensités et les écarts entre les têtes (0, 0) Q.

*(Laboratoire
de Cinétique chimique
de la Faculté des Sciences de Paris,
E. R. A. au C. N. R. S.* nº 24,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,
75-Paris,* 5e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude rotationnelle et données spectroscopiques nouvelles sur le système* G—B *du radical* PO. Note (*) de MM. **Bernard Coquart, Ngo Tuan Anh, Claude Couet** et **Henri Guenebaut**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse rotationnelle des bandes v' — 0 et v' — 1 du système G—B mis en évidence par Santaram et Mrozowski nous a conduits à envisager deux systèmes distincts $G^2\Sigma^+ — B^2\Sigma^+$ et $G'^2\Sigma^+ — B^2\Sigma^+$.

Des enregistrements réalisés dans les conditions expérimentales déjà précisées ([1]) et sur plaque « Kodak Spectrum Analysis n° 1 », nous ont permis d'effectuer l'analyse rotationnelle des bandes (v' — 0) et (v' — 1) du système mis en évidence par Mrozowski et Santaram ([2]) et dénommé G—B.



Spectre *a* : Allure générale de la bande v' — 0.

Spectre *b* : Identification rotationnelle dans la branche P de cette même bande.

Ces bandes dégradées vers le rouge et situées respectivement à 3 919,45 et 4 099 94 Å présentent chacune une structure fine qui malgré sa complexité (spectre *a*, bande $v' - 0$) permet en première approximation de n'envisager l'existence que d'un seul système.

Cependant notre étude montre qu'il intervient en réalité deux systèmes différents correspondant l'un à des transitions entre niveaux rotationnels N peu élevés, l'autre à des transitions entre niveaux N supérieurs.

Ces systèmes admettent en commun l'état $B^2\Sigma^+$ comme état inférieur, et deux états $^2\Sigma^+$ dénommés G et G′ comme états supérieurs.

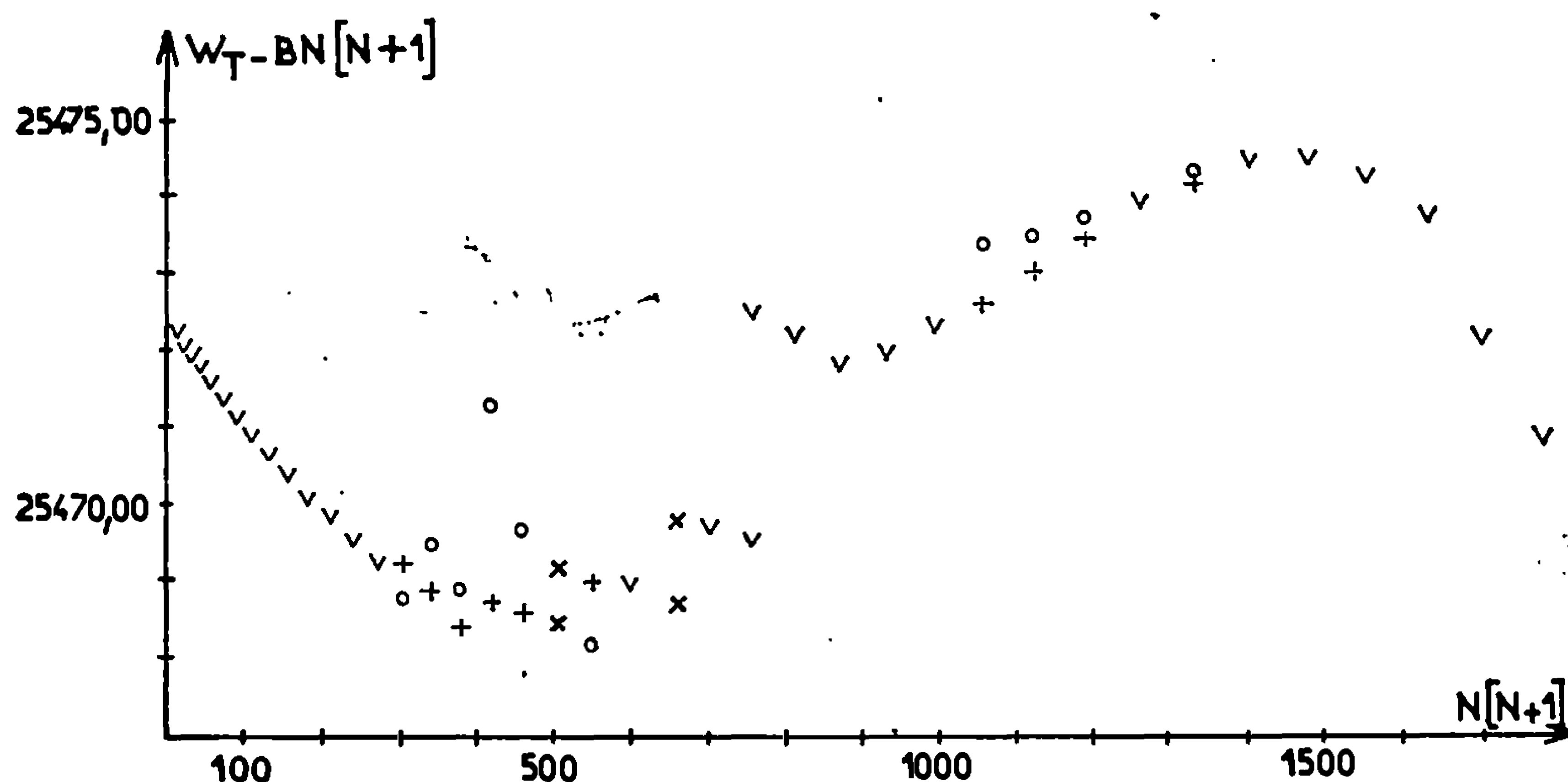


Fig. 1.

1 seule raie observée par niveau : V;

2 raies observées par niveau { O la plus faible, + la plus intense;

2 raies observées par niveau { × × } intensité égale.

Les valeurs de B''_v obtenues par les relations de combinaison habituelles correspondent parfaitement à celles de l'état $B^2\Sigma^+$ pour les niveaux $v = 0$ et $v = 1$. Ces mêmes relations utilisées pour la détermination de la constante B'_v de l'état supérieur attestent d'une variation de la valeur de B'_v sur toute l'étendue des niveaux observés, ceci étant confirmé par les courbes $B' = f(N)$ et $W_T = f[N(N+1)]$ en prenant comme origine énergétique le niveau $J = 1/2$, $v = 0$ de $B^2\Sigma^+$.

De plus, ces deux courbes présentent une discontinuité très nette pour $N = 27$ permettant de supposer la présence de deux états différents, tous deux perturbés. Cette discontinuité particulièrement visible dans la branche R se caractérise aussi par une brutale variation d'intensité des raies dans les deux branches (spectres *a* et *b*).

TABLEAU.

Bande (v′— 0) du système $G^2\Sigma^+ — B^2\Sigma^+$.

N.	R.	P.
2.....	25 476,29	25 469,22
3.....	477,56	467,61
4.....	478,88	466,00
5.....	479,93	464,21
6.....	481,00	462,55
7.....	482,10	460,67
8.....	483,12	458,75
9.....	484,13	456,92
10.....	485,09	454,95
11.....	485,98	452,97
12.....	486,83	451,02
13.....	487,76	448,91
14.....	488,54	446,82
15.....	489,31	444,76
16.....	490,04	442,59
	490,48	
17.....	491,15	440,42
	491,72	

N.	R.	P.
18.....	25 491,72	25 438,15
	492,11	438,61
19.....	493,05	436,31
	495,23	436,93
20.....	493,78	433,92
	494,89	434,31
21.....	494,60	432,27
	495,32	434,47
22.....	495,32	430,09
	496,09	431,23
23.....	496,85	427,97
		428,72
24.....	497,59	425,68
	498,77	426,50
25.....	499,26	424,32
26.....	499,96	422,08
		423,30
27.....	–	420,73
28.....	–	418,60

Bande (v′— 0) du système $G'^2\Sigma^+ — B^2\Sigma^+$.

N.	R.	P.
26.....	25 502,79	–
27.....	503,49	–
28.....	503,97	25 421,52
29.....	504,91	419,25
30.....	506,00	416,70
31.....	507,16	414,65
	507,88	
32.....	508,30	412,84
	508,76	
33.....	509,54	411,06
	509,75	411,82
34.....	510,59	409,30
		409,76

N.	R.	P.
35.....	25 511,66	25 407,53
	511,73	407,81
36.....	512,57	405,72
37.....	513,33	403,82
		403,96
38.....	513,76	401,85
39.....	513,76	399,63
40.....	513,51	397,27
41.....	512,77	394,40
42.....	511,28	391,24
43.....	–	387,63
44.....	–	383,05

La répartition des niveaux est alors la suivante : de N = 2 à N = 27 les niveaux appartiennent à l'état G et de N = 27 à N = 43 ils appartiennent à l'état G′.

On remarque :

1° la présence « d'extra-lines » pour les niveaux N = 17 à 25 de G ainsi que pour N = 32 à 36 de G′ qui tendent à montrer la présence d'états perturbateurs;

2° des anomalies de population des niveaux N = 14, 15 et 16 de l'état G, ainsi que des niveaux N = 27, 28 et 29 de l'état G′, l'évolution de l'intensité

et du profil des raies mettant en jeu ces trois derniers niveaux étant caractéristique d'une prédissociation.

Afin de bien mettre en évidence, d'une part la présence de deux états distincts, et, d'autre part, les différentes interactions que peuvent subir éventuellement ces deux états, nous avons retranché à l'énergie totale W_T de chaque niveau rotationnel une énergie $B_v N(N+1)$ en prenant pour B_v une valeur constante de 0,730 cm^{-1} peu différente de la valeur moyenne obtenue pour l'ensemble des niveaux supérieurs. Les variations de $W_T - B_v N(N+1)$ en fonction de $N(N+1)$ représentées sur la figure 1, résument parfaitement ce que nous avons dit précédemment.

Nous donnons (tableau) nos identifications rotationnelles relatives aux bandes $v' - 0$ des états G—B et G'—B.

De plus amples détails sur l'ensemble des bandes observées de ces systèmes seront donnés dans un mémoire ultérieur.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) H. GUÉNEBAUT, C. COUET et B. COQUART, *J. Chim. Phys.*, 7-8, 1966, p. 969.

(2) S. MROZOWSKI et C. SANTARAM, *J. Opt. Soc. Amer.*, 56, 1966, p. 1174.

*(Laboratoire de Chimie physique
et Spectroscopie moléculaire,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51-Reims, Marne.)*

CHROMATOGRAPHIE. — *Fractionnement chromatographique des protéines de* Spirulina platensis (*Gom.*) *Geitler.* Note (*) de MM. **Alain Cozzone** et **Félix Busson**, transmise par M. Paul Jaeger.

La chromatographie sur résine échangeuse d'ions des protéines de *Spirulina platensis* a donné quatre fractions dont on a déterminé la composition en acides aminés.

Spirulina platensis (Gom.) Geitler est une cyanophycée très riche en protéines, pauvre en cellulose et renfermant plusieurs composés pourvus d'une activité vitaminique [(1) à (4)]. De ce fait, elle est fréquemment utilisée comme aliment par plusieurs populations riveraines du lac Tchad (5).

Afin d'étudier la nature du matériel protéique particulièrement important de cette algue, nous avons tout d'abord mis au point une technique permettant d'extraire les protéines avec un rendement satisfaisant. Dans une Note précédente (3), nous avons, en particulier, montré qu'en présence d'urée concentrée, 91 à 93 % de la totalité des protéines pouvaient être solubilisés. Cette fraction soluble nous a servi de point de départ pour poursuivre notre étude de l'équipement protéique de *S. platensis.*

Dans le présent travail (5), les protéines ont été séparées en quatre groupes en fonction de leur point isoélectrique. Le fractionnement a été réalisé par chromatographie sur résine échangeuse d'ions. La composition en aminoacides de chacune des fractions a ensuite été déterminée.

Extraction des protéines. — Les algues utilisées ont été récoltées dans le Kanem et séchées au soleil selon la technique locale. Elles renferment 8 % en poids d'humidité résiduelle. Après suspension dans un tampon phosphate de sodium (0,01 mole/l à pH 8,0) en présence d'urée à 8 moles/l, elles sont broyées sous pression constante (420 kg/cm^2) et les protéines qui représentent environ 70 % du poids sec de l'algue, sont extraites selon la technique précédemment décrite (3).

Fractionnement chromatographique du matériel protéique. — Les protéines solubles à 105 000 $\vec{g}$ peuvent être séparées en quatre groupes principaux par chromatographie sur résine échangeuse d'anions à différents pH.

La fraction protéique surnageante obtenue après centrifugation à haute vitesse est dialysée deux fois pendant 10 à 14 h contre un tampon phosphate de sodium à 0,01 mole/l, pH 8,0, contenant de l'urée à une concentration finale de 8 moles/l. Elle est ensuite chromatographiée dans une colonne de DEAE-cellulose (10) (2,5 × 25 cm) équilibrée avec le même tampon. Les protéines cationiques à pH 8,0 (fraction 1), non retenues sur la résine, sont éluées après la sortie du premier volume de rétention.

Par contre, les protéines anioniques à ce pH ne sont désorbées qu'après augmentation de la force ionique de l'éluant (tampon phosphate de sodium à 0,3 mole/l, pH 8,0, en présence d'urée à 8 moles/l). On concentre alors la solution des protéines obtenue, sous pression réduite, et on la dialyse pendant 8 h contre de l'urée à 8 moles/l. Le pH est abaissé à la valeur 7,0 et la solution est dialysée deux fois pendant 10 à 14 h contre un tampon phosphate de sodium à 0,01 mole/l, pH 7,0, en présence d'urée.

On effectue ensuite la chromatographie sur une colonne de DEAE-cellulose (2,5×15 cm) équilibrée avec le tampon phosphate à pH 7,0. Les protéines sont à nouveau séparées en deux groupes. On recueille les protéines cationiques à pH 7,0 (fraction 2), non retenues, et élue les protéines anioniques par un tampon phosphate de sodium à 0,3 mole/l.

La solution de protéines anioniques à pH 7,0 est alors concentrée, dialysée contre de l'urée à 8 moles/l et le pH abaissé à 6,0. Après deux dialyses successives, elle est finalement chromatographiée dans une nouvelle colonne (0,9×12 cm) de DEAE-cellulose équilibrée avec un tampon phosphate de sodium à 0,01 mole/l, pH 6,0, en présence d'urée à 8 moles/l. Les protéines cationiques à pH 6,0 (fraction 3) et anioniques au même pH (fraction 4) sont éluées dans des conditions analogues à celles déjà décrites.

On précipite ensuite les protéines de chacune des quatre fractions ainsi obtenues en présence de TCA [10] à une concentration finale de 50 à 180 g/l. Une dialyse préalable pendant 14 h contre de l'eau favorise cette précipitation. Elles sont centrifugées pendant 10 mn, dissoutes dans la soude décinormale et dosées selon la méthode de Lowry et coll. [7] en utilisant l'albumine de sérum de cheval comme référence.

Les quantités de protéines contenues dans les différentes fractions figurent dans le tableau I où chaque pourcentage représente la valeur moyenne calculée à partir de trois expériences.

TABLEAU I.

	Surnageant 105 000 *g*.	Fraction 1.	Fraction 2.	Fraction 3.	Fraction 4.
Protéines (%).......	100	26,7	9,2	7,4	56,6

Si l'on admet qu'à un pH donné seules les protéines possédant un pI [10] inférieur à ce pH sont retenues sur une colonne de DEAE-cellulose, il apparaît que plus de la moitié des protéines de *S. platensis* ont un pI inférieur à 6,0. Seulement 7 % environ d'entre elles ont un pI compris entre 6,0 et 7,0 et 9 % environ possèdent un pI compris entre 7,0 et 8,0. Enfin, plus de 25 % sont nettement basiques avec un pI supérieur à 8,0.

Composition en aminoacides des quatre fractions protéiques. — Les protéines précipitées par le TCA sont hydrolysées pendant 24 h à 120°C en présence d'acide chlorhydrique tétradistillé à 5,7 moles/l contenant

20 µg/ml de phénol pour éviter la formation de chlorotyrosine ([8]). Les hydrolysats sont ensuite analysés dans un appareil automatique de type « Biochrom » (Biocal). Les résultats obtenus dans le cas des quatre fractions décrites plus haut sont groupés dans le tableau II. Les quantités de sérine et de thréonine ont été calculées après extrapolation au temps o d'hydrolyse ([9]).

TABLEAU II.

	Milligrammes d'aminoacide/100 mg de protéine.			
Aminoacide.	Fraction 1.	Fraction 2.	Fraction 3.	Fraction 4.
Acide aspartique + Asparagine....	10,4	12,5	13,4	17,2
Thréonine......................	4,8	4,5	5,2	5,3
Sérine.........................	5,7	3,4	3,6	4,3
Acide glutamique + Glutamine....	12,5	13,1	15,2	16,2
Proline........................	6,8	5,2	+	3,7
Glycine........................	5,7	4,8	7,2	6,0
Alanine........................	7,2	6,7	7,4	6,4
Valine.........................	6,2	7,8	7,0	7,0
Méthionine.....................	1,9	1,8	1,4	2,4
Acide diaminopimélique..........	0	0	0	0,9
Isoleucine.....................	6,1	5,7	7,6	5,9
Leucine........................	9,0	10,1	7,8	9,5
Tyrosine.......................	4,3	4,5	3,2	3,9
Phénylalanine..................	5,1	5,8	3,4	4,6
Hydroxylysine..................	0	0	+	0,6
Lysine.........................	7,6	5,0	8,2	4,7
Histidine......................	+	+	+	1,5
Arginine.......................	10,1	16,3	13,0	8,4

Plusieurs aminoacides (thréonine, valine, alanine, isoleucine, leucine, tyrosine) existent en proportions analogues dans les diverses fractions. Par contre, les protéines les plus basiques (fractions 1 et 2) paraissent être dépourvues, ou presque, d'hydroxylysine, d'histidine et d'acide diaminopimélique. La fraction 3 se caractérise par un très faible pourcentage de proline. D'autre part, la teneur moyenne en résidus acides semble plus importante dans le cas de la fraction 4 et le pourcentage de résidus basiques (notamment lysine et arginine) dans cette même fraction paraît être moins élevé que dans le cas des protéines basiques. Cependant il est délicat de conclure que ces différences confèrent aux protéines anioniques à pH 6,0 un point isoélectrique acide lorsqu'on sait : 1° que l'asparagine et la glutamine se transforment respectivement en acides aspartique et glutamique au cours de l'hydrolyse acide; 2° que la conformation même d'une protéine a une influence sur la valeur de son pI.

Par ailleurs, il est à noter que les diverses protéines que nous avons analysées possèdent une valeur nutritionnelle très satisfaisante. En effet, elles renferment tous les aminoacides essentiels au développement des organismes supérieurs : lysine, tryptophane, isoleucine, valine, arginine,

méthionine, cystine, thréonine, leucine, phénylalanine, tyrosine, histidine. Ces aminoacides sont présents dans les quatre fractions en proportions largement suffisantes à l'exception des aminoacides soufrés et du tryptophane qui, en moyenne, ne représentent respectivement que 3,0 et 0,8 mg par 100 mg de protéines ([2]).

(*) Séance du 5 janvier 1970.

([1]) G. Clément, C. Giddey et R. Menzi, *J. Sci. Food Agri.*, 18, 1967, p. 497.

([2]) J. Garson, M. Maigrot et F. Busson, *Méd. trop.*, 29, 1969, p. 536.

([3]) A. Cozzone et F. Busson, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 573.

([4]) J. C. Palla et F. Busson, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1704.

([5]) J. Léonard et P. Compère, *Bull. Jard. bot. nat. belg.*, 37, 1967, p. 1.

([6]) M. le Professeur G. Marchis-Mouren nous a accueillis dans son laboratoire pour réaliser une partie de ce travail.

([7]) O. H. Lowry, N. H. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.

([8]) M. P. Cozzone nous a fourni cette solution.

([9]) P. E. Wihcox, E. Cohen et W. Tan, *J. Biol. Chem.*, 228, 1957, p. 999.

([10]) Abréviations : DEAE-cellulose = diéthylaminoéthylcellulose; TCA = acide trichloroacétique; pI = point isoélectrique.

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition,*
Service de Santé des Armées,
Parc du Pharo,
13-*Marseille*, *Bouches-du-Rhône*.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Pics de frottement intérieur au voisinage de 420°C dans les alliages zirconium-hafnium-oxygène.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Gacougnolle, Serge Sarrazin** et **Jacques de Fouquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des mesures de frottement intérieur en vibrations libres à la fréquence de 1 c/s sur des alliages zirconium-hafnium-oxygène ont montré l'existence au voisinage de 420°C, d'un pic de frottement intérieur, fonction de la concentration en oxygène du métal. Les caractéristiques de ce pic permettent de l'identifier comme un pic de relaxation dû aux paires oxygène-hafnium dans le zirconium α.

Les essais ont été effectués sous vide sur des éprouvettes parallélépipédiques de longueur 110 mm, largeur 8 mm, épaisseur 1 mm sollicitées en torsion à des fréquences allant de 0,25 à 1,7 c/s. Les alliages de départ

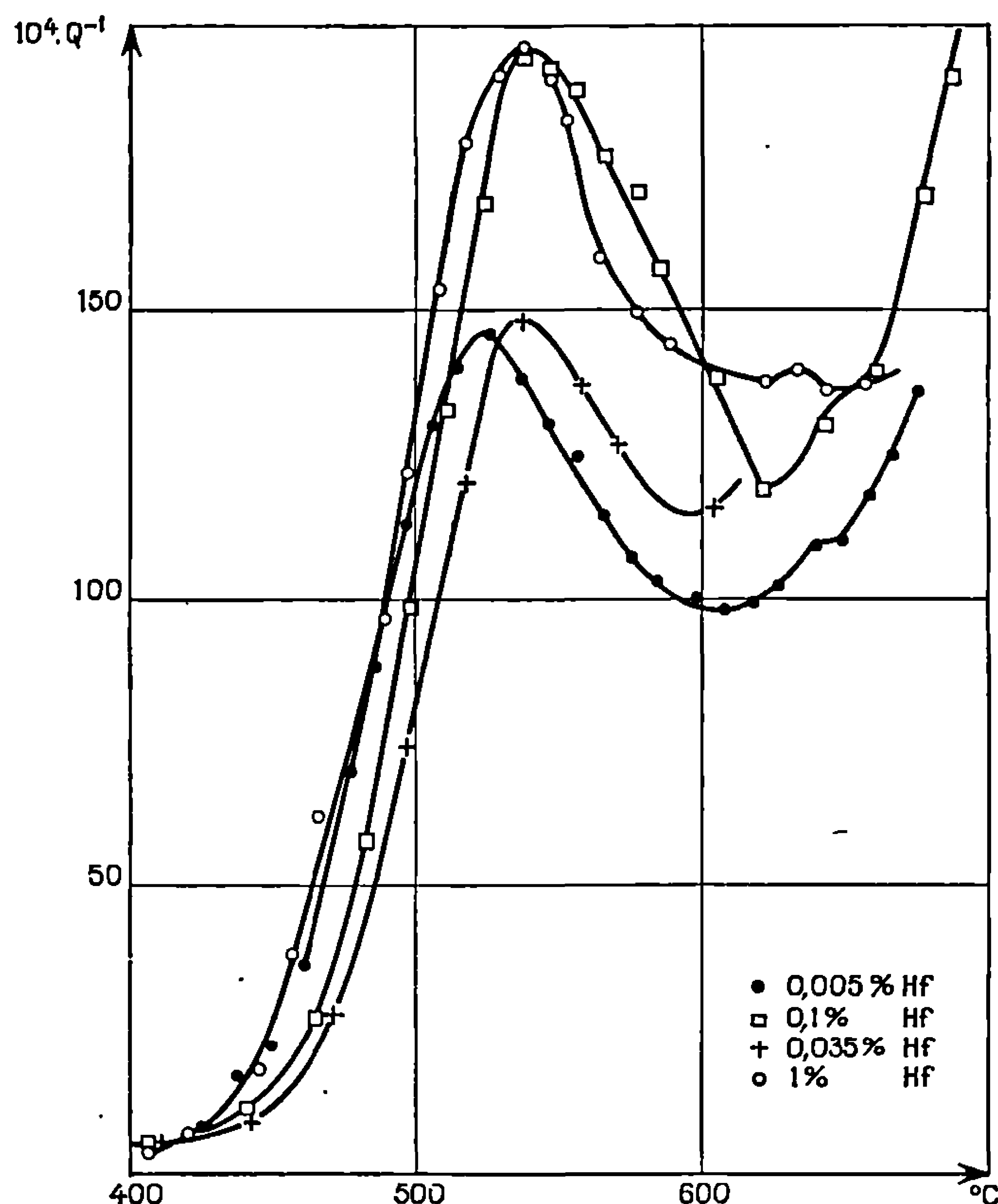


Fig. 1. — Pics de joints de grains du zirconium α.

sont des alliages Zr-Hf Uginc et du zirconium Van Arkel dont les teneurs atomiques en hafnium varient entre 50.10^{-6} et 1 %. L'oxygène est mis en solution par oxydation à 600°C en présence d'oxygène pur, puis diffusion sous vide de 10^{-6} pendant 24 h à 1000°C. Le dosage en oxygène global après traitement est effectué par pesée.

1. Éprouvettes sans oxygène (*fig.* 1). — Sur le zirconium Van Arkel, on observe avant oxydation un pic unique à 570°C, déplacé vers 540°C sur les alliages Zr-Hf; ce pic déjà obtenu aux environs de 530°C par Bratina et Winegard, a été identifié par ces auteurs comme étant le pic des joints de grains du zirconium α.

2. Influence de l'oxygène. — Le pic des joints de grains dont l'amplitude est très élevée sur le zirconium non oxydé ($Q^{-1} \simeq 1,5 . 10^{-2}$) s'effondre

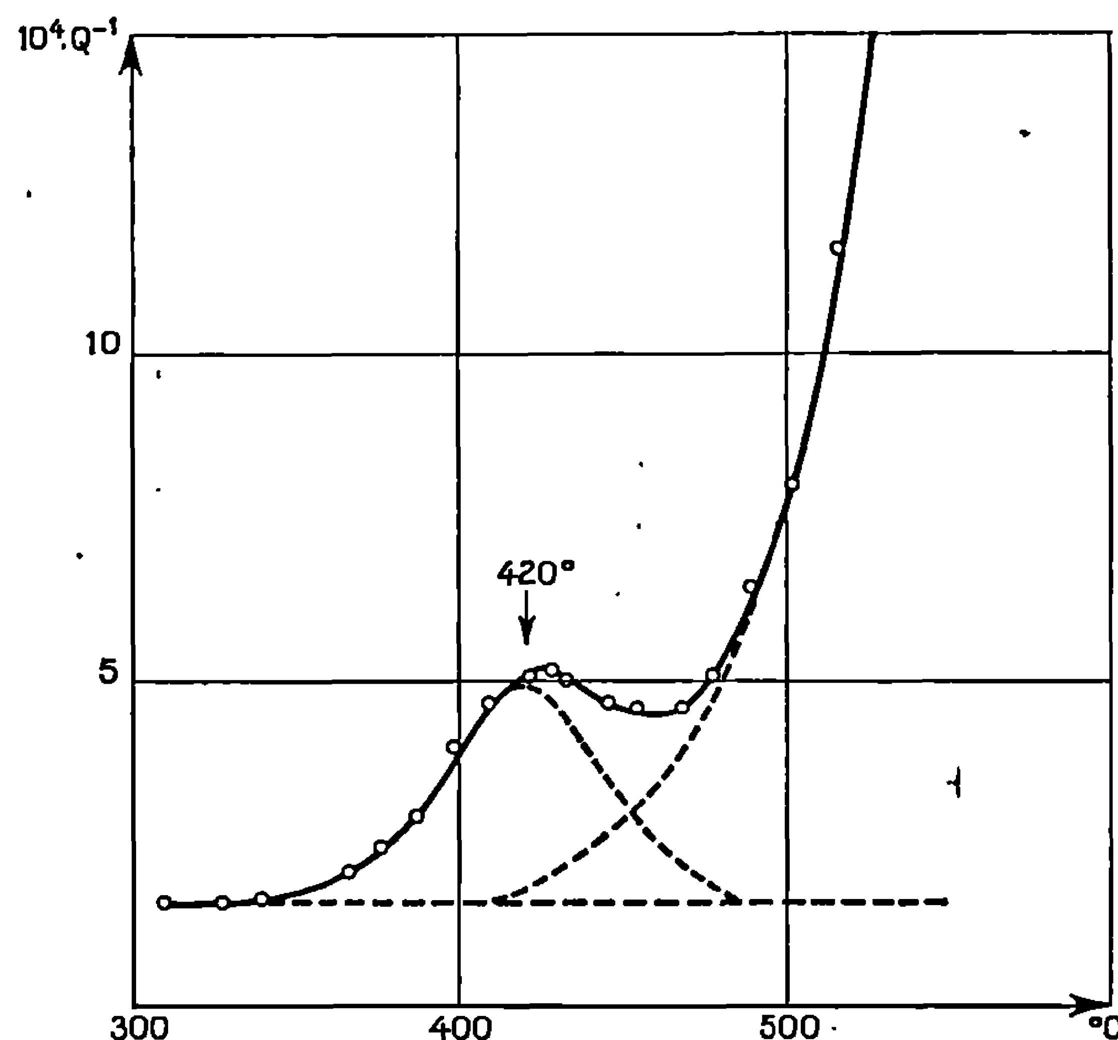


Fig. 2. — Pic dû à la présence de 1,95 % atomique d'oxygène dans le zirconium Van Arkel.

dès que la teneur en oxygène atteint 0,5 % at. Il apparaît alors (*fig.* 2), au voisinage de 420°C, un pic beaucoup moins intense dont les caractéristiques en fonction de la concentration de l'oxygène sont les suivantes :

a. Sa hauteur est proportionnelle à la quantité d'oxygène mis en solution dans l'alliage (*fig.* 3 *a*).

b. Sa chaleur d'activation mesurée par déplacement du pic en fonction de la fréquence, ou par largeur du pic à mi-hauteur, ce qui confirme qu'il s'agit d'un effet à un seul temps de relaxation, correspond à la chaleur de diffusion en volume de l'oxygène dans le zirconium α, soit 48 ± 4 kcal/mole.

3. Influence de la concentration en hafnium. — *a. Température du pic* (*fig.* 3 *b*). — Pour des concentrations en Hf supérieures à 1 % atomique, la température du pic, soit 420°C, est indépendante de la concentration en oxygène.

Pour les concentrations en hafnium inférieures à 350 . 10^{-6} la température du pic croît linéairement avec la concentration en oxygène.

b. Hauteur du pic (*fig.* 3 *c*). — La hauteur du pic pour une concentration en oxygène fixée, est très sensible à la concentration en hafnium lorsque celle-ci est inférieure à 350.10^{-6}. Cette hauteur diminue ensuite faiblement

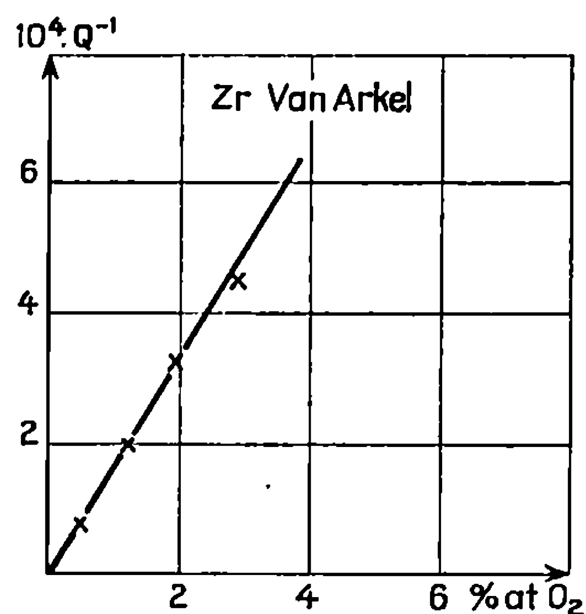


Fig. 3 *a*.

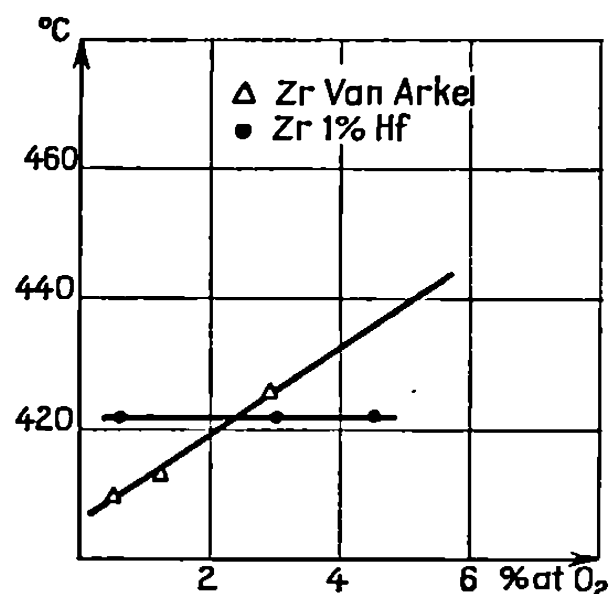


Fig. 3 *b*.

Fig. 3 *a*. — Hauteur du pic de l'oxygène dans le zirconium Van Arkel en fonction de la concentration en oxygène.

Fig. 3 *b*. — Position du pic de l'oxygène.

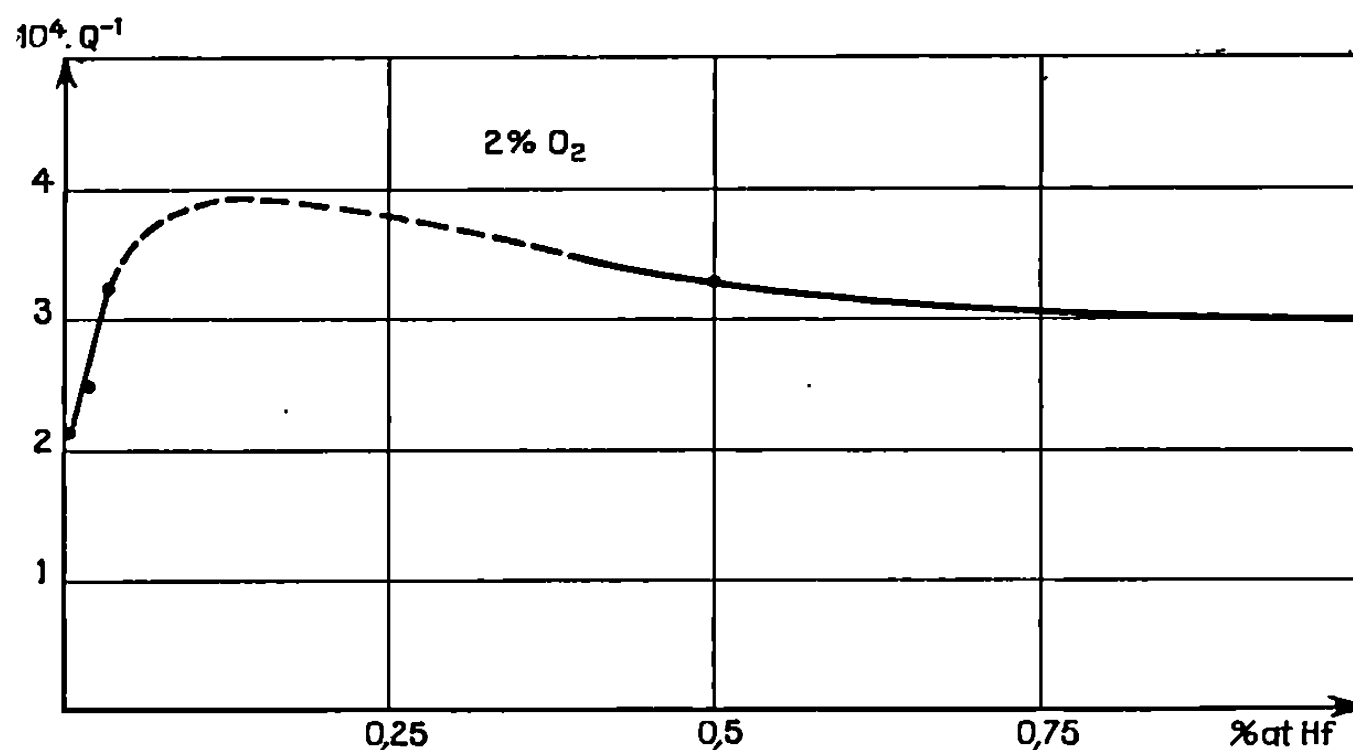


Fig. 3 *c*. — Hauteur du pic de l'oxygène pour 2 % atomique O_2 avec différentes teneurs en hafnium.

pour les concentrations supérieures : une même évolution a été déjà observée dans le cas des alliages Ti-Zr-O par Gupta et Weining (3).

4. Interprétation. — L'oxygène étant situé dans les sites interstitiels octaédriques du réseau hexagonal du zirconium α on peut en conclure que le pic à 420°C est dû aux sauts des atomes d'oxygène depuis les sites comprimés vers les sites agrandis, par les effets conjugués de la contrainte imposée et des atomes en substitution. Ce mécanisme correspond à celui déjà proposé par Bisogni, Mah et Wert (2), pour les alliages de hafnium et par Gupta et Weinig (3) pour les alliages de titane.

Il existe un seuil de concentration en substitutionnel, à partir duquel le réseau étant déformé dans son ensemble tous les sites de l'oxygène sont susceptibles d'être affectés par la contrainte appliquée et contribuent ainsi à la relaxation. Au-dessous de ce seuil seuls les atomes d'oxygène au voisinage d'éléments en substitution contribuent à la relaxation, ce qui explique l'influence respective de la concentration en oxygène et en hafnium sur la hauteur du pic.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) BRATINA et WIENEGARD, *J. Metals*, 1956, p. 186.
(2) BISOGNI, MAH et WERT, *J. Less Common Metals*, 7, 1964, p. 197-204.
(3) GUPTA et WEINIG, *Acta Met.*, 10, n° 4, 1962, p. 292.

(Laboratoire de Physique des Matériaux, École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, rue Guillaume-VII, 86-Poitiers, Vienne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Transformation, au cours d'un recuit prolongé à 700°C, du premier précipité de durcissement structural d'alliages nickel-chrome-niobium et nickel-chrome-tantale.* Note (*) de MM. **Alain Royer**, et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsqu'on prolonge le revenu à 700°C au-delà de 100 h le précipité quadratique de type DO_{22} (1) se transforme en une phase orthorhombique de type DO_a avec conservation des plans de densité atomique maximale. L'empilement de type ABC du précipité quadratique est ainsi remplacé par un empilement de type AB. Des fautes d'empilement du précipité quadratique préfigurent la structure orthorhombique.

L'étude du précipité formé au cours de revenus n'excédant pas 100 h a été effectuée pour l'alliage au niobium ([1]). Ce précipité quadratique de type DO_{22} présente des fautes d'empilement dont le plan de faute est

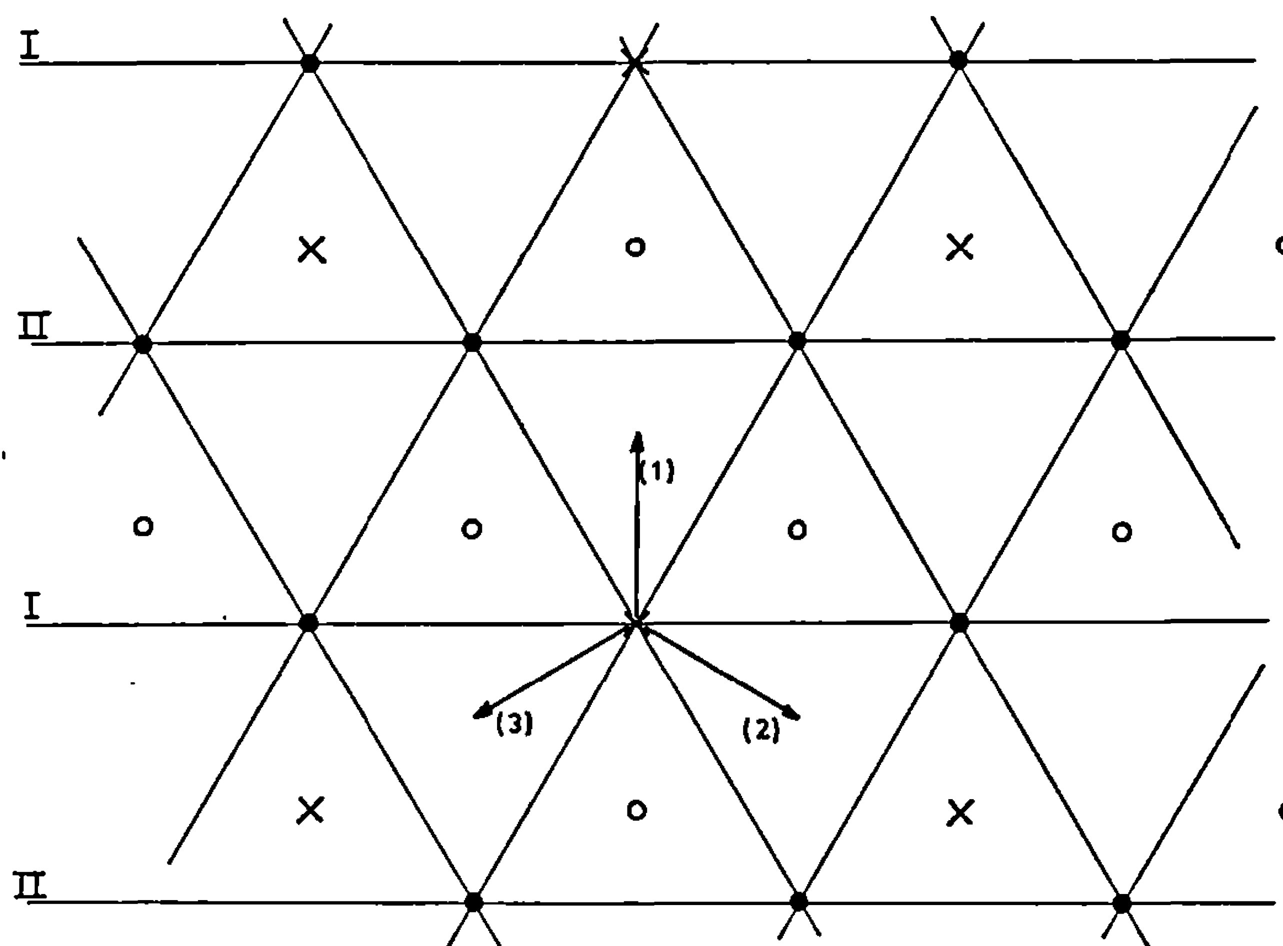


Schéma 1. — Structure des plans $(112)_q$. Empilement compact ABC-ABC. Directions $[\bar{1}10]$, $[\bar{2}01[$, $[0\bar{2}1]$ à 60°. Ronds : atomes de nickel; Croix : atomes de niobium. Les sites vacants sont C de la succession ABC-ABC. (1) : 1/6 [111]; (2) : 1/12 $[\bar{4}21]$; (3) : 1/12 $[2\bar{4}1]$.

EXPLICATION DES PLANCHES.

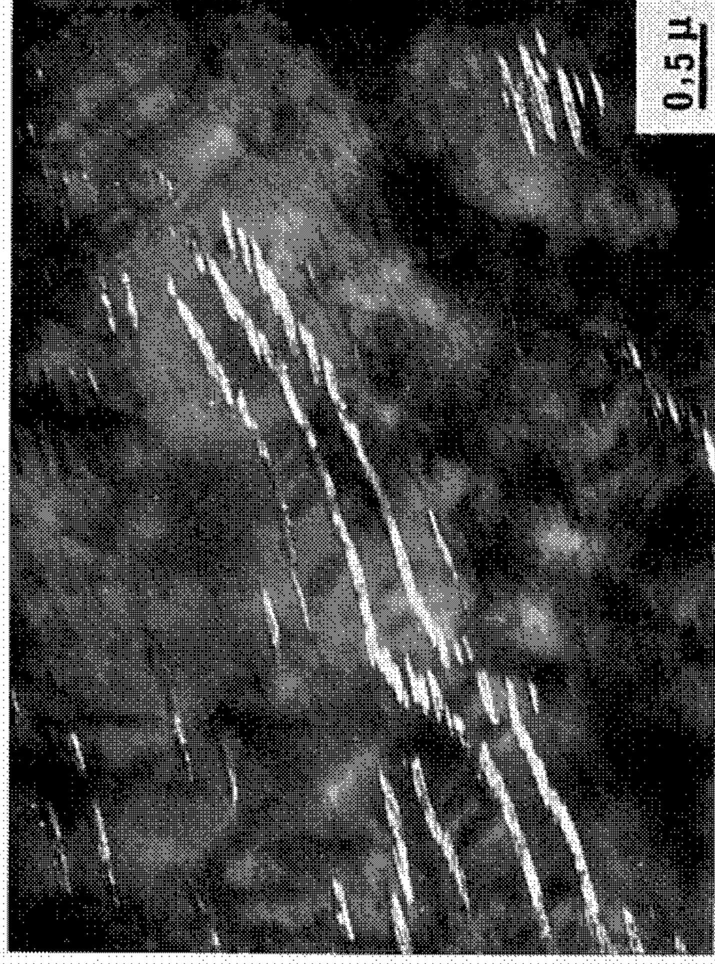
Planche I.

Micrographie 1. — Précipités quadratiques Ni_3Ta en plaquettes. Coupe normale à $[001]_{pq}$. Fautes d'empilement parallèles aux plans $(112)_q$.

Micrographies 2, 3 et 4. — Précipités Ni_3Ta. Revenu 150 h à 700°C. Alignement de précipités dans une direction $[100]_m$.

Micrographie 2 : Fond noir de Bragg.

Micrographies 3 et 4 : Fond clair.



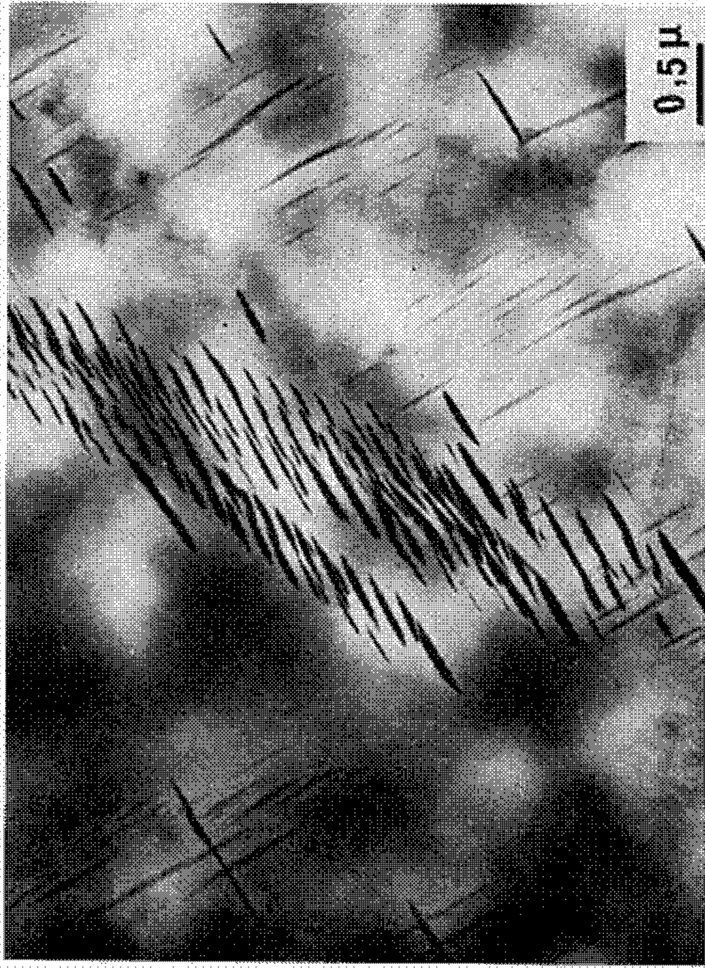
2



4

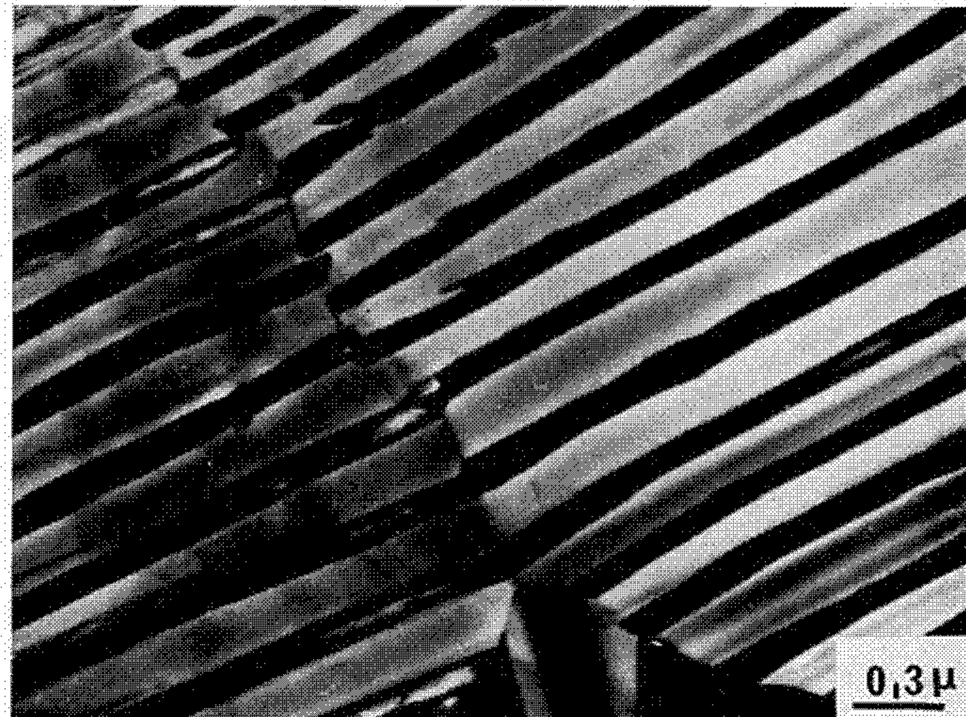


1

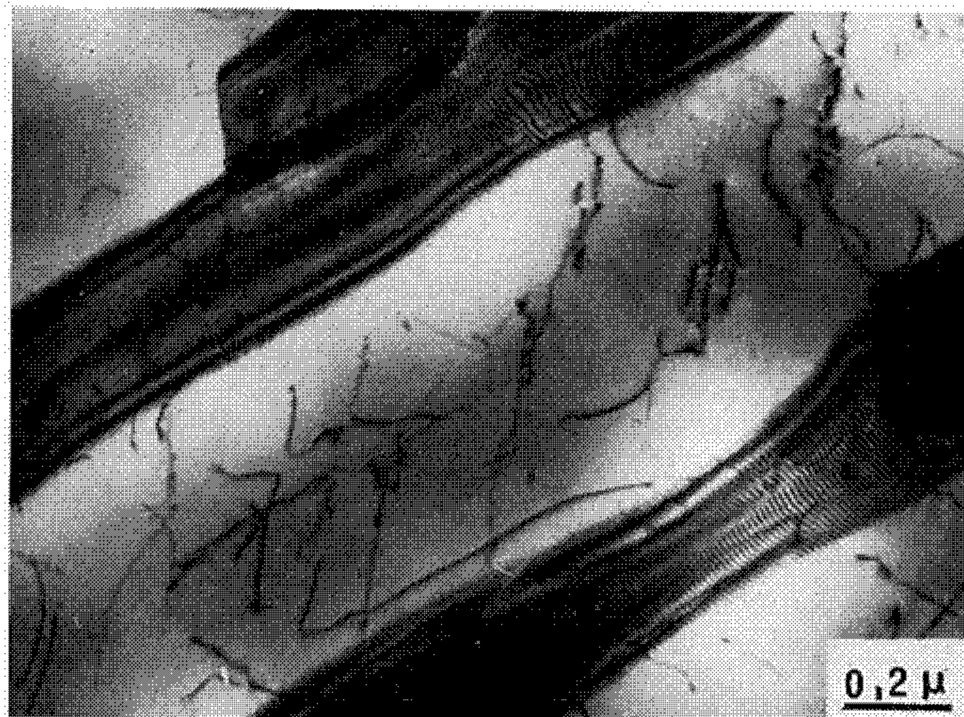


3

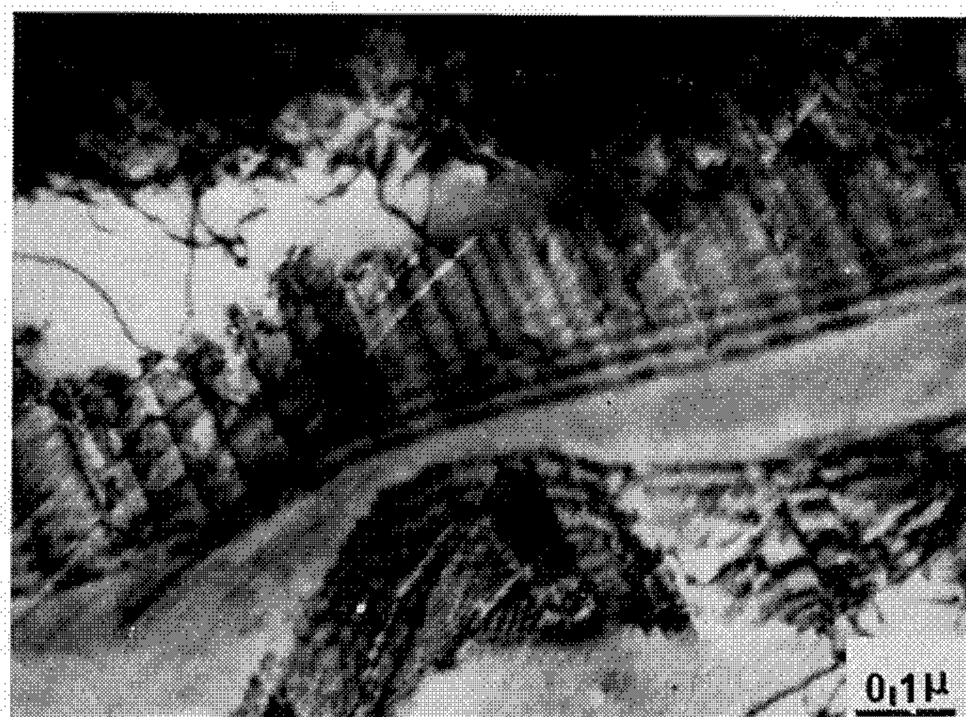

5



6



7



8

Planche II.

Cliché 5. — Microdiffraction-tension d'accélération 100 kV. Coupe normale à $[110]_m$, précipités orthorhombiques.

Micrographie 6. — Lamelles de précipité orthorhombique Ni_3Nb. Revenu 350 h à 700°C.

Micrographie 7. — Précipités orthorhombiques Ni_3Nb. Revenu 250 h à 700°C. Moiré obtenu à l'aide des taches $(100)_p$ et $(\bar{1}10)_m$.

Micrographie 8. — Réseau de dislocations d'interface montrant qu'elle est semi-cohérente.

du type (112). Ces défauts sont bien visibles, lorsque les plaquettes de précipités sont suffisamment épaisses (micrographie 1).

La configuration atomique dans ces plans conduit à envisager pour une faute intrinsèque trois vecteurs de fautes possibles : $1/6\,[111]$; $1/12\,[\bar{4}21]$; $1/12\,[2\bar{4}1]$. La faute la plus probable correspond au vecteur $1/6\,[111]$ qui est le seul à ne pas détruire l'ordre à grande distance (schéma 1).

Malheureusement il n'est pas possible de contraster ces fautes à l'aide de réflexions de surstructure parce que la distance d'extinction est de l'ordre de 2 800 Å, ce qui est nettement supérieur à l'épaisseur moyenne des précipités. Cette observation reste valable même si l'on envisage la possibilité d'interactions systématiques qui diminueraient la distance d'extinction. Les systèmes de franges que l'on observe sont dus à des réflexions fondamentales. Ils ne permettent pas de distinguer entre elles les différentes fautes.

Lorsque le revenu est prolongé, ces précipités quadratiques ont tendance à s'aligner (micrographies 2, 3 et 4) : leurs faces $(001)_p$ sont perpendiculaires à une même direction $[100]_m$ de la matrice. Ce phénomène d'alignement a déjà été observé dans les alliages nickel-aluminium ([2]). Il a été attribué par Eshelby ([3]) à l'existence des contraintes de déformation.

Ensuite ces précipités disparaissent pour laisser la place à des précipités orthorhombiques de type DO_a de paramètres cristallins $a = 5{,}16 \pm 0{,}01$ Å, $b = 4{,}25$ Å, $c = 4{,}55$ Å identiques à ceux du précipité obtenu dans l'alliage binaire nickel-niobium. Les plans $(010)_p$ de ce précipité orthorhombique ont la même configuration que les plans $(112)_p$ du précipité quadratique. Leur empilement est cependant du type AB alors que celui du précipité quadratique est de type ABC. Dans ces conditions, il est vraisemblable que les fautes d'empilement du précipité quadratique servent de germes au précipité orthorhombique. Ce dernier se présente sous la forme de longues lamelles orientées par rapport à la matrice suivant les relations $(100)_p//(\bar{1}10)_m$ avec $[010]_p//[111]_m$ (micrographies 5 et 6, planche II) et avec le plan d'accolement $(010)_p//(111)_m$.

Ce plan d'accolement parallèle aux plans de densité atomique maximale du précipité et de la matrice correspond au défaut de cohérence le plus faible. Ce défaut peut être mesuré dans les directions $[100]_p$ et $[\bar{1}10]_m$ du plan d'accolement grâce à des images de moirés parallèles (micrographie 7). La mesure de l'interfrange du moiré parallèle permet d'évaluer le paramètre d'écart à la cohérence :

$$\Delta = \frac{|d_{(100)_p} - d_{(100)_m}|}{d_{\text{moyen}}} \quad \text{à 1 \% environ.}$$

Le défaut de cohérence est accommodé par un réseau de dislocations parallèles de vecteur de Burgers $a/2\ [110]_m$ distantes l'une de l'autre de 250 Å environ (micrographie 8).

Les mécanismes de précipitation dus au niobium et au tantale sont identiques, seules les cinétiques de précipitations sont différentes.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) A. Royer et M. Gantois, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 391.

(2) A. J. Ardell et R. B. Nicholson, *Acta Met.*, 14, octobre 1966, p. 1295-1309.

(3) Eshelby, *Acta Met.*, 14, octobre 1966, p. 1295-1309.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S., sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les figures de corrosion résultant de l'action de l'iode en milieu méthylique sur le nickel et le cobalt et leur mécanisme de croissance*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Kauffmann** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode d'attaque par l'iode en milieu méthylique applicable au fer a été étendue au nickel et au cobalt ainsi qu'aux alliages. Les facettes obtenues sont dans chaque cas constituées des plans atomiques de densité maximale ou voisins de ces derniers, mais la morphologie des figures se modifie en fonction de la pureté du métal, de l'état de sa surface et de la vitesse de diffusion des produits de réaction. Une interprétation de ces résultats est proposée.

La solution que nous avions utilisée pour former des figures de corrosion sur le fer [1] convient également dans le cas du nickel et du cobalt. Avec ces derniers métaux s'ils sont de faible pureté, on obtient un nombre restreint de figures profondes constituées par des demi-polyèdres, demi-

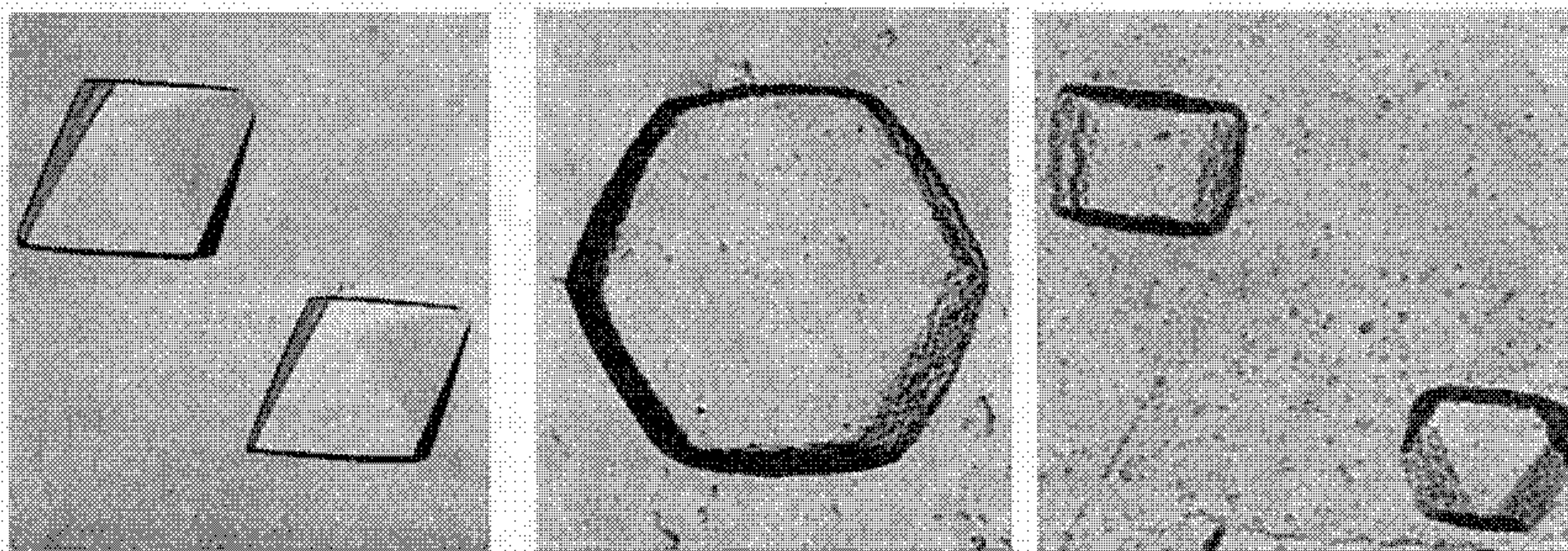


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Nickel poli chimiquement attaqué 4 mn à 20°C dans 1 g pour 100 cm³ (G × 12 000).

Fig. 2. — Cobalt à 99 % recristallisé sous H_2, 15 h à 900°C, poli électro, attaqué 15 mn à 20°C dans 0,2 g pour 100 cm³ (G × 10 000).

Fig. 3. — Traitement identique au précédent (G × 10 000).

octaèdres pour le nickel (*fig.* 1) ou demi-prismes à base hexagonale dans le cas du cobalt (*fig.* 2). Pour le nickel (c. f. c.) les plans des facettes correspondent à {111} et pour le cobalt (h. c.) à (0001) et {0011}. Le rapprochement de ces résultats avec ceux que nous avions obtenus sur le fer (facettes {110}) montre que pour ces trois métaux les plans qui limitent les figures d'attaque obtenues par l'iode en solution dans le méthanol sont ceux de densité atomique maximale. Les calculs et expériences récentes de M. Drechsler et J. F. Nicholas [2], indiquent que les plans indiqués ci-dessous sont ceux qui possèdent en général la plus faible énergie libre superficielle. Pour le colbalt que l'on peut obtenir à température ordinaire dans un état diphasé où coexistent les deux structures cubique à faces

centrées et hexagonale, la micrographie 3 montre qu'après attaque certains cristaux possèdent des figures octaédriques et d'autres des figures prismatiques. La morphologie des figures est donc bien liée au système cristallin du métal.

L'utilisation de nickel ou cobalt de pureté supérieure conduit à des résultats assez différents. Le cobalt poli électrolytiquement dans un bain acéto-perchlorique tend à donner une attaque généralisée mettant en évidence certaines particularités de la texture du métal [10]. On peut par exemple voir sur la figure 4 des macles lenticulaires. Le nickel pur [11] poli chimiquement donne encore sur toutes les orientations cristallines des figures de corrosion petites et nombreuses dont une étude en microscopie

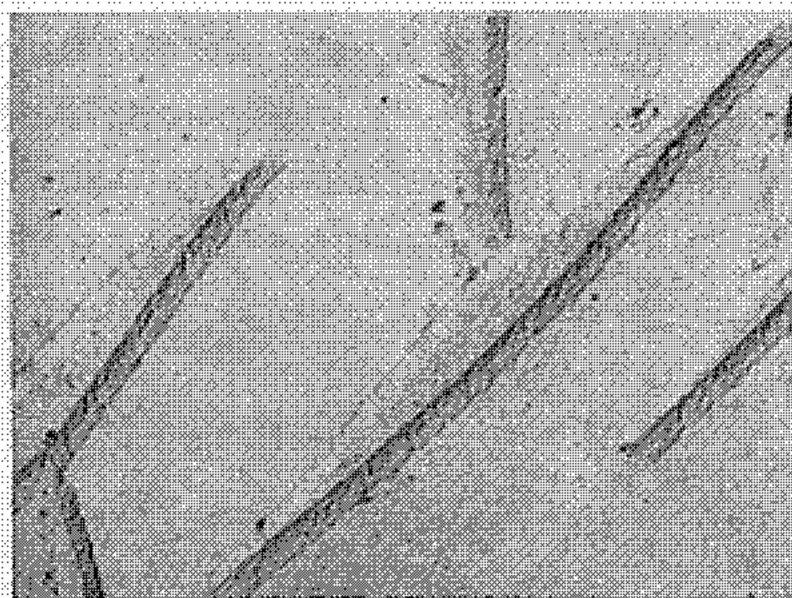


Fig. 4.

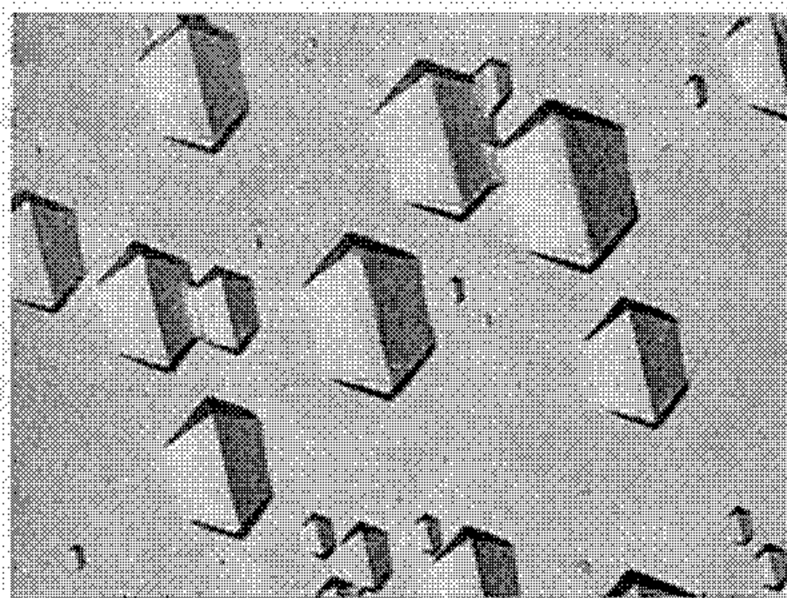


Fig. 5.

Fig. 4. — Cobalt Mathey-Johnson recristallisé sous vide (10^{-7} Torr), poli électro, attaqué 3 mn à 20°C dans 0,2 g pour 100 cm^3 (G × 3 700).

Fig. 5. — Nickel électro recristallisé sous hydrogène poli chimiquement attaqué 3 mn à 20°C dans 0,25 g pour 100 cm^3 (G × 15 000).

électronique montre qu'elles conservent une géométrie définie mais correspondent à un volume inférieur au demi-octaèdre (*fig.* 5). Une méthode basée sur l'utilisation de sphères de calibrage et d'un ombrage au carbone-platine suivi d'une vaporisation de carbone a permis de mesurer les profondeurs de ces figures ainsi que les angles de certaines facettes. Généralement ceux-ci sont de l'ordre de 75 à 80° ou de 115 à 120° selon qu'il s'agit de facettes opposées ou adjacentes. Nous avons également examiné les côtés des figures et les intersections des facettes entre elles à l'aide de la projection stéréographique. L'interprétation des résultats obtenus indique que les plans des facettes sont toujours assez voisins de l'orientation $\{111\}$ sans qu'il y ait pourtant coïncidence.

En fait dans le cas du nickel la préparation de la surface intervient en même temps que la pureté. Les résultats précédents ont été obtenus avec du nickel pur poli chimiquement. Si celui-ci est poli électrolytiquement, offrant une surface plus spéculaire on retrouve des figures demi-octaédriques. Par contre, si après polissage chimique on effectue une attaque

préalable à l'acide sulfurique concentré, les figures obtenues sont superficielles et comparables à celles observées sur du fer strié ([1]). Du nickel de faible pureté conduit même après polissage chimique à des figures demi-octaédriques.

L'interprétation de ces observations peut se faire à l'aide du modèle suivant. Admettons que le creusement initial se produit bien en un point d'émergence d'une dislocation ou de toute autre hétérogénéité superficielle, et qu'interviennent les mécanismes généralement admis de déplacement de marches atomiques nucléées par des sources déterminées et balayant les plans denses, le fait que la morphologie dépende de l'état de surface semble ici en contradiction avec l'hypothèse d'une source de

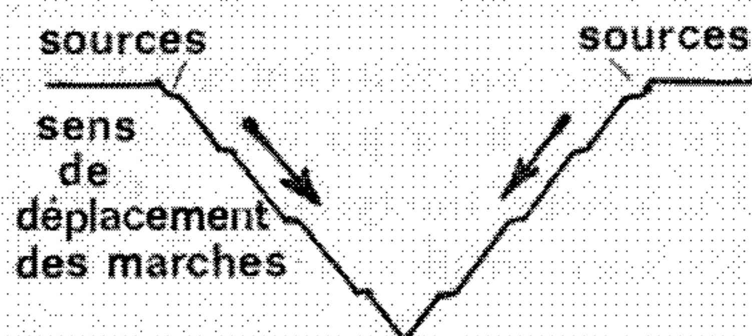


Fig. 6.

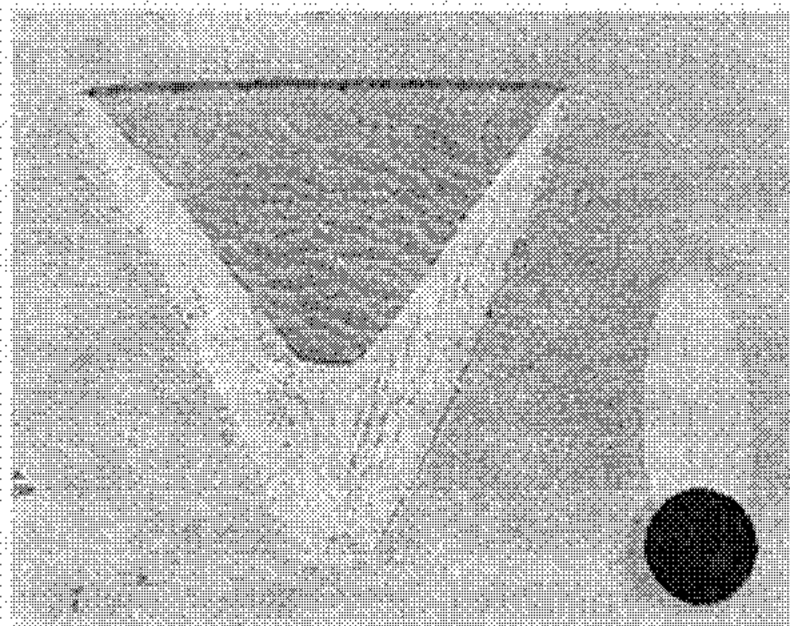


Fig. 7.

Fig. 7. — Nickel pur poli chimiquement attaqué 3 mn à 20°C dans 0,2 g pour 100 cm³ (G × 18 000).

marches située au fond de la figure, base de la théorie cinématique développée par Cabrera ([3]) laquelle permet par ailleurs de rendre compte de la croissance d'un grand nombre de figures de corrosion [([4]) à ([8])].

Il semble dans le cas où les figures ne correspondent pas exactement à un demi-polyèdre que les sources de marches doivent se trouver préférentiellement aux intersections de facettes avec la surface de l'échantillon, ce qui est en accord avec le fait que les atomes situées sur ces arêtes sont les plus faiblement liées. Ceci est à rapprocher de la formation de figures superficielles dans le cas du fer ([1]). Une interprétation de la croissance de figures de corrosion sur le tungstène par une attaque préférentielle à partir des bords de celles-ci a également été émise par Schulze ([9]). Le schéma de la figure 6 montre comment on peut envisager le mécanisme de croissance. En accord avec ce mécanisme la micrographie 7 montre des figures dont la forme est à peu près celle d'une pyramide triangulaire. Les facettes qui normalement devraient remplacer dans le cas d'un demi-polyèdre les trois sommets ont disparu totalement pour deux d'entre elles. La vitesse des déplacement de ces facettes les plus inclinées sur la surface est donc la plus grande, les atomes de leurs arêtes étant éliminés plus facilement.

Notons que même après disparition du défaut initiateur de la figure, par exemple une dislocation, celle-ci peut continuer à se creuser.

La diffusion des produits de la réaction est également un facteur important pouvant modifier la morphologie des figures. En disposant horizontalement un échantillon de nickel dans la solution d'attaque on peut observer que la face inférieure possède des figures avec des facettes proches de {111}, alors que sur la face supérieure se trouvent des figures avec des facettes {110}. L'agitation de l'échantillon ou l'attaque sous ultrason élimine ces dernières. Un tel résultat est à rapprocher de celui observé sur le fer (1), et pourrait être dû à la chimisorption préférentielle de l'iode sur les plans {110}.

Dans le cas des figures profondes constituées par un demi-polyèdre caractéristique de la structure du métal, on peut admettre qu'en plus des sources aux bords des figures, il en existe d'autres sur les facettes qui seraient par exemple dues à des émergences de dislocations, ou des associations dislocations impuretés et émettraient simultanément.

En résumé, la méthode d'attaque par l'iode en solution méthylique est applicable aux métaux de la triade du fer. Elle a pu être également étendue aux alliages fer-silicium et aux aciers inoxydables. Elle est particulièrement appropriée à l'étude des mécanismes de formation et de croissance des figures de corrosion.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) J. P. KAUFFMANN et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 439, 760 et 1598.
(2) M. DRECHSLER et J. F. NICHOLAS, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1968, p. 2609-2627.
(3) M. CABRERA, *Reactivity of Solids*, J. H. de Boer et coll. (Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1965), p. 345.
(4) M. B. IVES, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 275-281.
(5) T. R. RAMACHANDRAM et M. B. IVES, *J. Appl. Phys.*, 38, n° 9, 1967, p. 3671-3681.
(6) J. J. GILMAN et M. G. JOHNSTONE, *Dislocations and mecanical properties of crystals*, John Wiley and Sons Inc., 1957, p. 116.
(7) P. R. MORAN, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1768.
(8) L. D. HULETT Jr et F. W. YOUNG Jr, *J. Phys. Chem Solids*, 26, 1965, p. 1287-1292.
(9) D. SCHULZE, *Kristall und Technik*, 2, n° 3, 1967, p. 389-399.
(10) Cobalt « Matthey-Johnson ».
(11) Nickel « électro » ou « Koch-Light ».

(*Laboratoire de Chimie des Solides,
Faculté des Sciences d'Orléans,
45-Orléans-La-Source, Loiret.*)

MÉTALLOGRAPHIE — *Étude thermogravimétrique de l'oxydation du zirconium sous pression réduite d'oxygène.* Note (*) de MM. **Michel Dechamps** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation du zirconium sous circulation d'oxygène à basse pression a été suivie à l'aide d'une thermobalance. Le gain de masse en fonction du temps obéit successivement à une loi cinétique linéaire puis sensiblement parabolique.

L'oxydation du zirconium sous basse pression d'oxygène a été étudiée entre 600 et 850°C de 10^{-2} à 10^{-5} Torr chaque fois que le gain de masse de l'échantillon était suffisant pour que la thermobalance y soit sensible dès les premières minutes de l'expérience. Le métal utilisé était du zirconium Kroll refondu à l'arc sous vide dont l'analyse type est fournie en annexe (1). L'oxygène était produit par électrolyse d'une solution aqueuse de potasse ou provenait d'une bouteille de gaz 99,995, toutes précautions étant prises pour éliminer l'eau et les traces d'hydrogène éventuellement présentes. Les essais thermogravimétriques ont été conduits sur une thermobalance « Ugine-Eyraud » sensible à 10^{-1} mg.

Afin d'assurer la reproductibilité des phénomènes il est important de suivre une procédure stricte. Préalablement aux expériences, les éprouvettes, découpées dans une tôle laminée à froid de 1,5 mm d'épaisseur, subissent un recuit de normalisation de 1 h à 800°C sous 10^{-6} Torr. Puis après un polissage chimique intermédiaire, l'échantillon est porté à la température d'expérience sous vide (3.10^{-6} Torr) dans la thermobalance avant d'introduire l'oxygène à l'aide d'une fuite réglable. Ce processus permet de suivre un phénomène dont la température et la pression sont parfaitement définies et fixes moins d'une minute après le début de l'expérience, ce qui est loin d'être le cas quand on règle la pression préalablement à la mise en température de l'échantillon.

En outre, ce mode opératoire présente les avantages d'éliminer les perturbations éventuelles dues à la présence inévitable d'une fine couche d'oxyde résultant du polissage chimique ou électrochimique de l'éprouvette et de commencer l'expérience avec un échantillon dégazé. La non-observance de ces précautions explique pour une large part les divergences entre nos observations et celles de certains auteurs. Enfin, les essais ont été poursuivis pendant des durées suffisantes (50 à 100 h) pour avoir la certitude qu'un régime stationnaire indispensable à l'interprétation des résultats cinétiques soit atteint.

Ces résultats sont reportés en coordonnées logarithmiques à 600, 700, 800 et 850°C, pour plusieurs pressions (*fig.* 1, 2, 3 et 4). D'une manière générale, on constate qu'en régime isobare le gain de masse, pour un temps donné, augmente avec la température et que, comme l'ont déjà observé Lévithan et coll. [2] ainsi que Païdassi et Nierlich [3], il décroît quand la pression

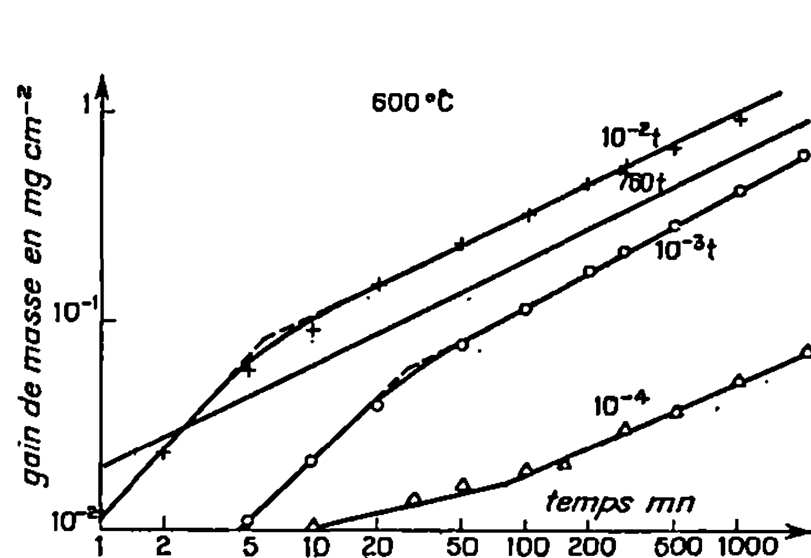


Fig. 1.

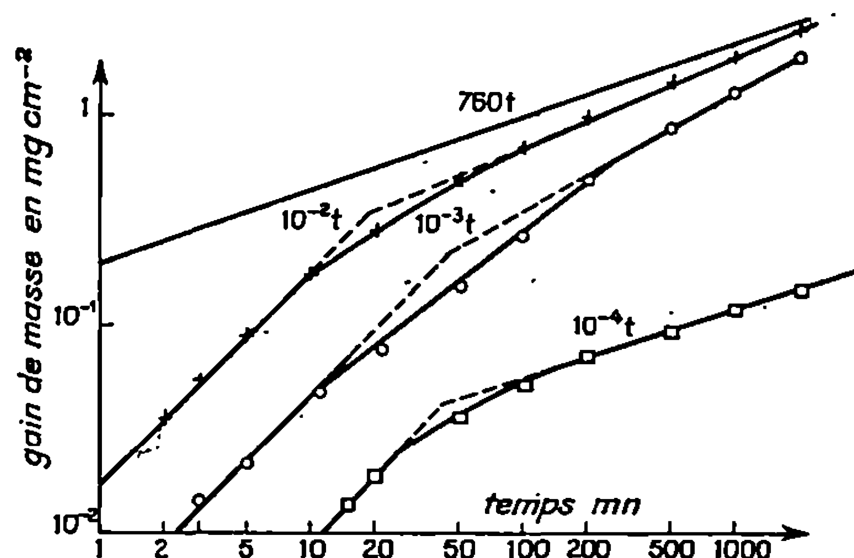


Fig. 2.

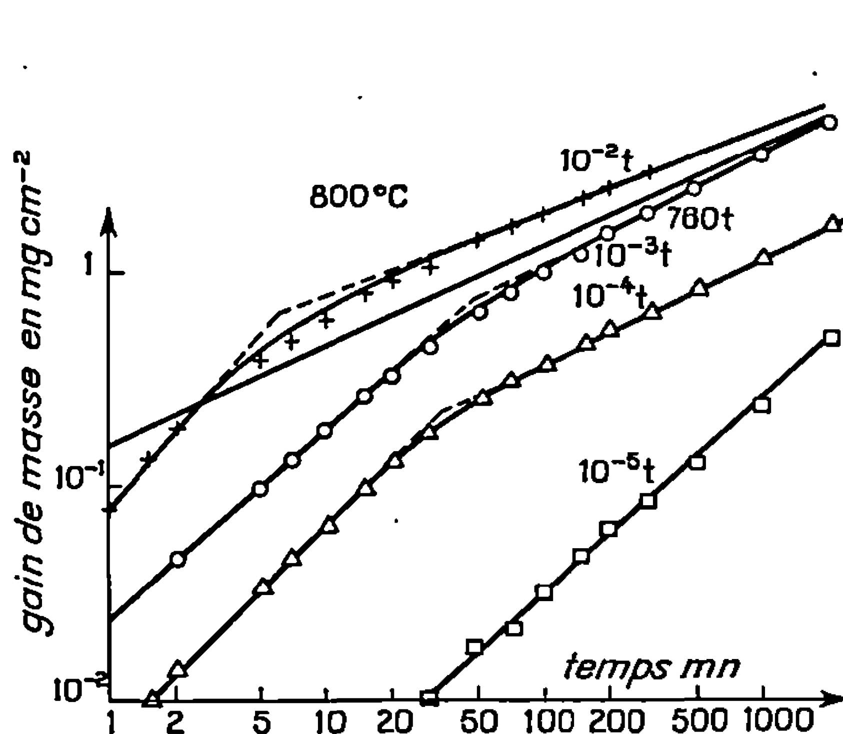


Fig. 3.

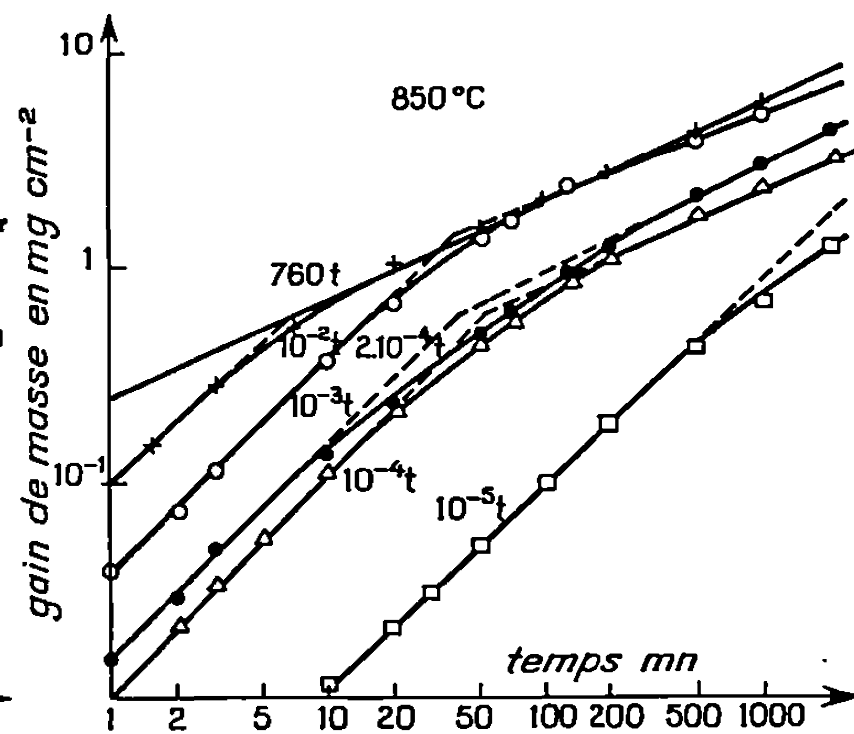


Fig. 4.

Fig. 1, 2, 3 et 4. — Cinétique d'oxydation à 600, 700, 800 et 850°C (coordonnées bilogarithmiques).

diminue. La réaction d'oxydation sous basse pression se comporte donc d'une manière différente de celle observée à pression atmosphérique qui était sensiblement indépendante de la pression jusque vers 1 Torr, d'après des études antérieures.

Dans tous les cas on peut scinder les courbes expérimentales en deux parties qui correspondent à des régimes d'oxydation stationnaires. Entre ces deux extrêmes existe une période à régime transitoire durant laquelle on passe d'une manière continue du premier régime au deuxième. Ce régime de transition s'explique, pour partie, par l'augmentation de la concentration superficielle en oxygène qui provoque, à l'approche de la saturation,

une déviation par rapport à la linéarité stricte. Par ailleurs, l'anisotropie d'oxydation fait que la saturation n'intervient pas au même instant pour tous les grains (4), ce qui contribue à perturber le phénomène. Nous nous contenterons de considérer pour l'instant que la cinétique globale résulte de la succession de deux régimes stationnaires dont le point de transition est obtenu par extrapolation des segments linéaires des courbes logarithmiques.

Les deux régimes stationnaires peuvent être traduits par des expressions $\Delta m^n = Kt$ où Δm représente le gain de masse par unité de surface, n un exposant caractéristique de la cinétique, t le temps et K la constante de réaction. Durant la première période n est toujours très voisin de 1, c'est-à-dire que le gain de masse est proportionnel au temps. La cinétique linéaire s'exprime par $\Delta m = K_1 t$, K_1 étant alors la vitesse de réaction proprement dit. Cette période initiale « d'oxydation linéaire » se poursuit durant un temps qui est fonction des conditions de température et de pression. En régime isobare, elle semble augmenter légèrement de durée quand la températrue s'élève; en régime isotherme, elle dure d'autant plus longtemps que la pression est plus basse.

Afin de simplifier l'écriture et de rendre les expressions mathématiques plus cohérentes, nous exprimerons par la suite les pressions et les vitesses de gain de masse par des flux d'atomes d'oxygène. La pression est en effet une fonction de la température alors que le flux de molécules correspondant à une pression P déterminée à la température T est constant quelles que soient les variations de T dans l'enceinte laboratoire.

La vitesse de réaction K_1, c'est-à-dire le flux efficace Φ_e dans la nouvelle notation, augmente avec la température et avec la pression. En régime isobare Φ_e obéit à une loi de type Arrhénius dans les domaines de températures et pressions étudiés : $\Phi_e = \Phi_0 \exp(-Q/RT)$. Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs calculées de Φ_0 et Q pour 10^{-2}, 10^{-3} et 10^{-4} Torr (pressions mesurées à 300°K).

Pression (Torr).	Q (kcal. mole^{-1}).	Φ_0 (atomes. cm^{-2}. s^{-1}).
10^{-2}	17,02	$1{,}16.10^{20}$
10^{-3}	25,20	$1{,}54.10^{21}$
10^{-4}	33,80	$1{,}91.10^{22}$

Les cinétiques de gain de masse de la deuxième période présentent beaucoup de similitude avec les cinétiques observées lors d'oxydations à pression atmosphérique. En particulier la valeur moyenne de l'exposant n ($n = 2{,}22$) dans l'équation $\Delta m^n = Kt$ est à rapprocher de celle déterminée par d'autres auteurs pour des oxydations réalisées à pression atmosphérique ($n = 2{,}3$) (5). Jusqu'à 10^{-3} Torr, les courbes $\Delta m = f(t)$ se confondent pratiquement avec les courbes obtenues sous 760 Torr.

En conclusion, on peut en première approximation, décomposer les cinétiques d'oxydation du zirconium sous basse pression en une période initiale d'oxydation linéaire où la cinétique semble régie par un équilibre superficiel des atomes d'oxygène chimisorbés et en une période d'oxydation pseudo-parabolique dont la cinétique est conditionnée par des règles sensiblement identiques à celles déduites des oxydations à pression atmosphérique.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) O : 300.10^{-6}; C : 150; N : 15; Al : 20; Fe : 120; Ca : 25; Mg : 20; Na : 25; P : 75; Cr : 40; Mn : 17; Ti : 20; Mo : 10; V : 10.

(2) J. LEVITHAN et coll., *J. Electroch. Soc.*, 114, nº 11, 1967, p. 1086.
(3) J. PAÏDAISSI et J. NIERLICH, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1429.
(4) M. DECHAMPS, J. DEBUIGNE et P. LEHR, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 185.
(5) J. DEBUIGNE, *Métaux, Corrosion, Industries*, nº 499, 1967, p. 185.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation de spirales sur des surfaces de cobalt polies électrolytiquement.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Bailon**, **Jean-Marie Dorlot**, **Alain Loyer** et **Maurice Renaud**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors du polissage électrolytique du cobalt apparaissent des spirales, semblables à des spirales de croissance mais dont les dimensions et les caractéristiques diffèrent. Cet effet semble dû à des effets hydrodynamiques dans la couche visqueuse.

Marchin et Wyon ([1]) ont obtenu, au cours du polissage électrolytique de l'aluminium, des spirales semblables à des spirales de croissance [([2]), ([3])] mais de taille plus grande que celles-ci. Nous avons pu observer un tel phénomène dans le cas du cobalt et nous avons précisé les conditions d'obtention de telles figures.

Le cobalt a une pureté de 99,94 %, l'électrolyte utilisé est un bain Jacquet classique contenant 80 % vol d'acide acétique et 20 % vol d'acide perchlorique. Le polissage électrolytique s'effectue à température ambiante, sans agitation, dans un bécher en acier inoxydable, qui sert également de cathode. La figure 1 représente les courbes $I = f(V)$ et $R = V/I = f(V)$; ces deux courbes permettent de déterminer les conditions optimales de polissage, qui sont caractérisées par le palier de $I = f(V)$ et plus précisément par le point où R est maximal ([4]). Dans notre cas, ces conditions sont $I = 0{,}22$ A/cm^2 et $V = 9$ V.

L'échantillon de cobalt est sous forme de plaquettes, de $10 \times 50 \times 0{,}5$ mm, une surface de 1 cm^2 seulement étant immergée dans l'électrolyte. Dans les conditions décrites plus haut, il y a apparition, au cours du polissage, d'une couche visqueuse de couleur rose; le polissage, obtenu après 2 à 3 mn, est alors excellent.

Si, après avoir maintenu une tension de 9 V pendant un temps suffisant pour obtenir un bon polissage, le potentiel est augmenté jusqu'à 14 V (suffisamment lentement pour éviter une disparition rapide de la couche visqueuse et l'apparition du dégagement gazeux correspondant à la zone d'attaque du métal) et est maintenu à 14 V pendant 15 à 20 s, l'échantillon présente alors l'aspect montré à la figure 2. On constate la présence de nombreuses spirales et boucles, de forme semblable à celles prédites par Frank et Read ([2]) et Burton et coll. ([3]).

Les principales caractéristiques du phénomène sont les suivantes :

1. De telles figures n'apparaissent que si l'on a dépassé le palier de la courbe $I = f(V)$ et que l'on se trouve au début de la zone d'attaque du métal; le phénomène est parfaitement reproductible pour les conditions expérimentales mais non pour la position des figures sur l'échantillon.

Toute la surface de l'échantillon est couverte de telles figures, contrairement aux observations de Marchin et Wyon ([1]), qui, pour l'aluminium, observaient ce phénomène uniquement sur les bords d'échantillons de forme sensiblement cubique.

2. Si l'on maintient l'échantillon à 14 V trop longtemps ou si le potentiel dépasse 14 V, on constate qu'il y a attaque du cobalt, préférentiellement dans les figures. La figure 3 représente un échantillon ayant subi un tel traitement.

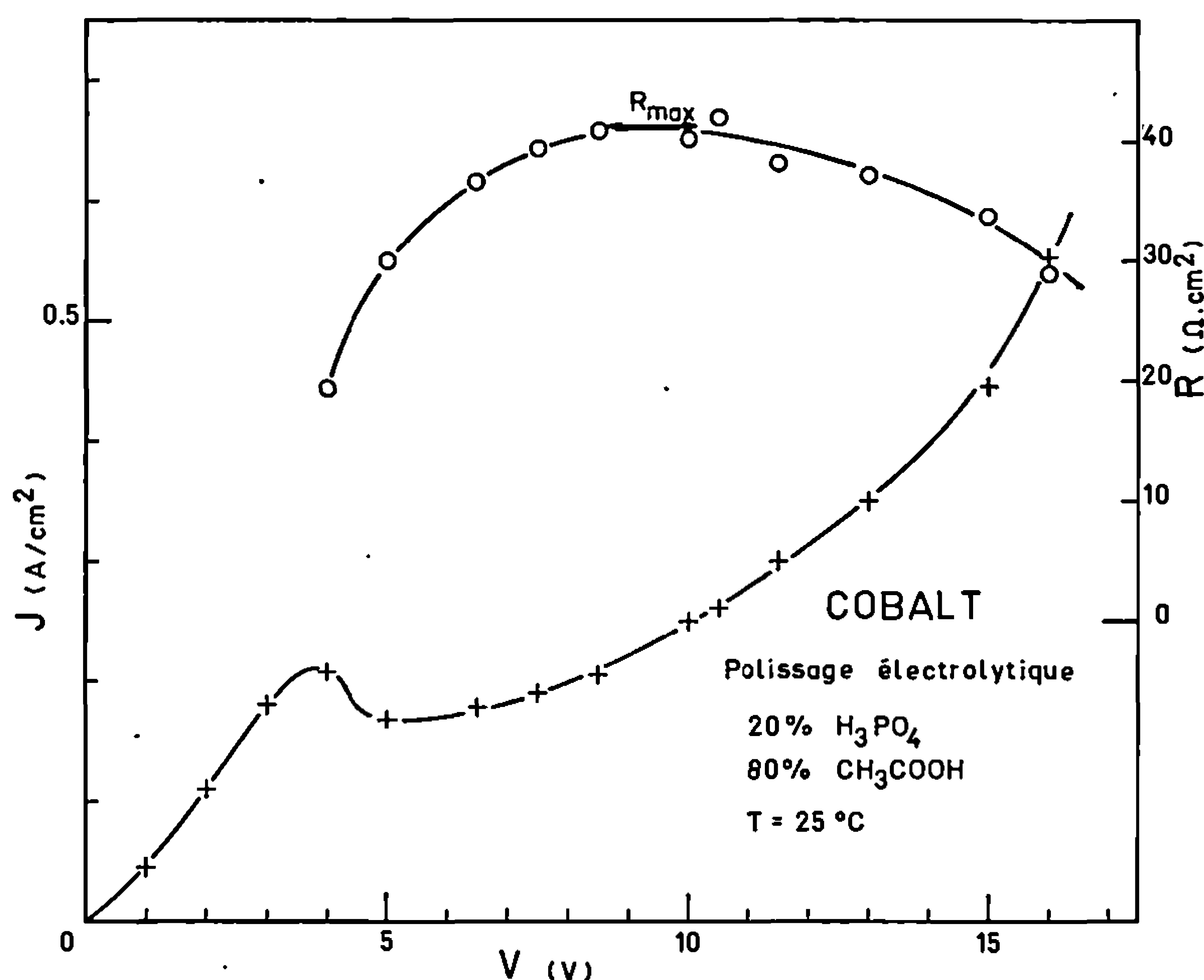


Fig. 1. — Polissage électrolytique du cobalt.
Courbes I = f(V) et R = f(V).

3. L'état structural de l'échantillon n'influe pas sur l'apparition du phénomène, celui-ci se manifestant aussi bien sur des échantillons de cobalt recuit que sur des échantillons écrouis.

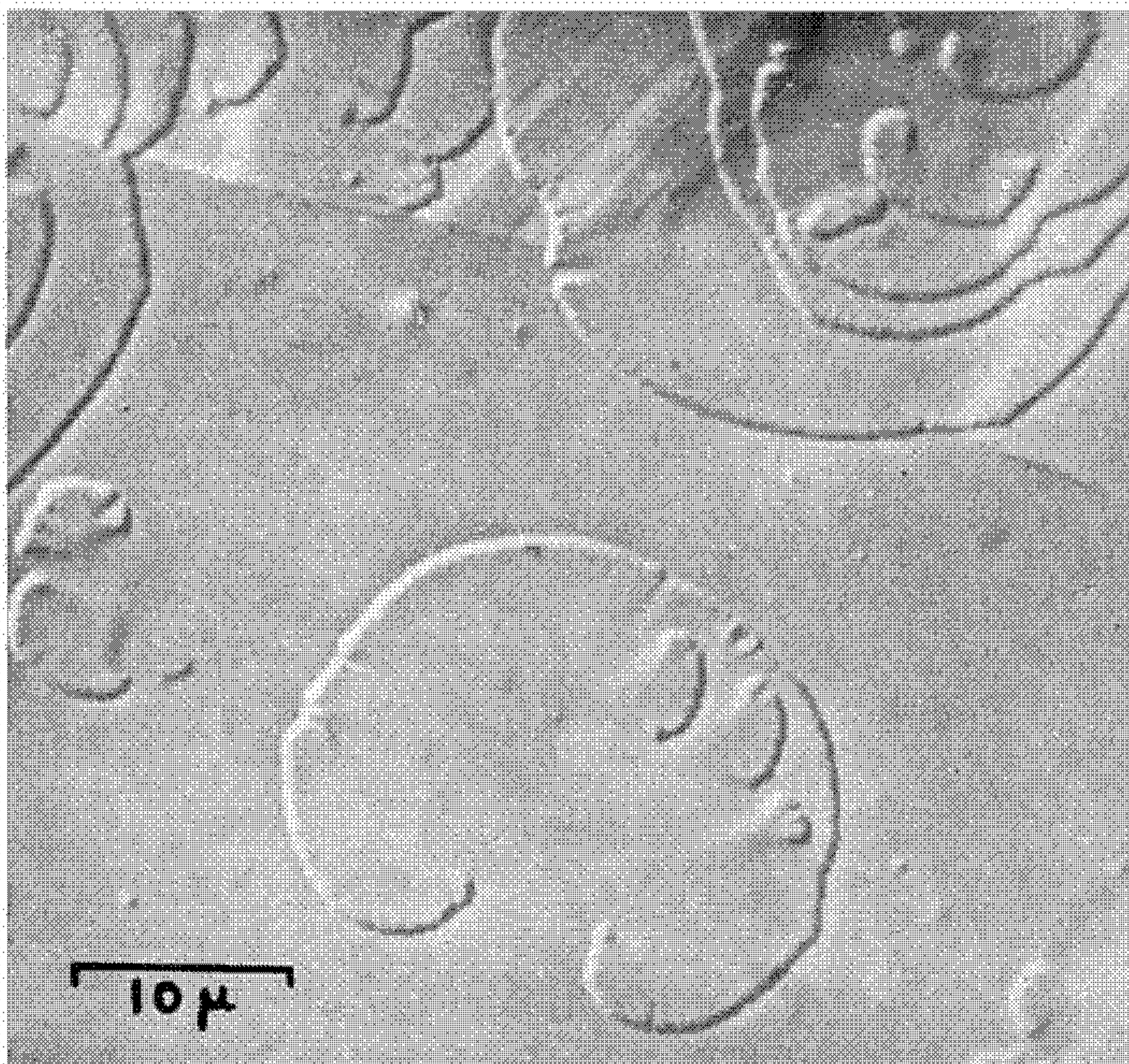
4. Il est possible de faire disparaître les figures au cours d'un polissage électrolytique ultérieur.

Explication des Planches.

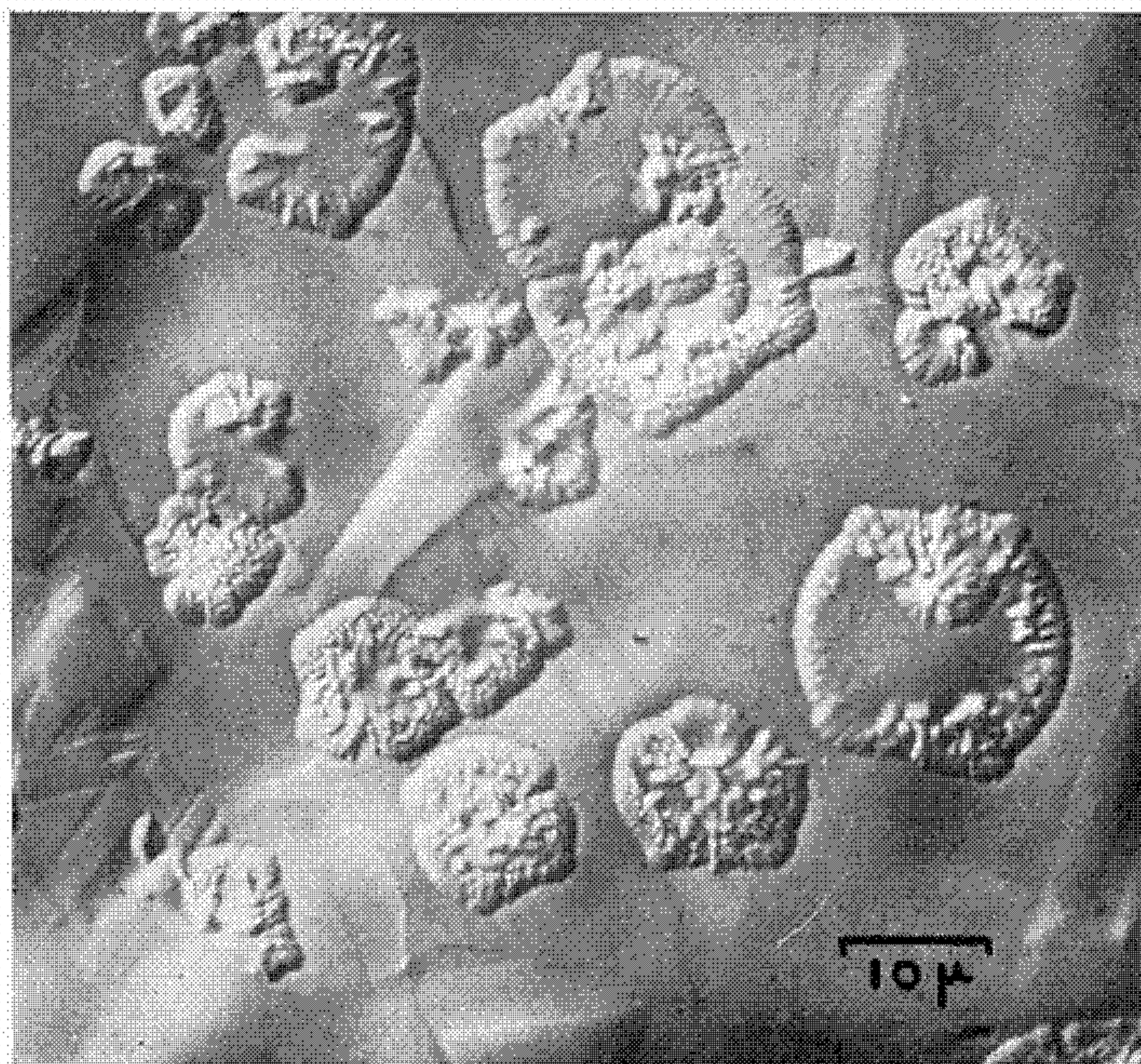
Fig. 2. — Spirales sur du cobalt poli électrolytiquement (contraste interférentiel de Nomarski).

Fig. 3. — Attaque préférentielle dans les spirales (contraste interférentiel de Nomarski).

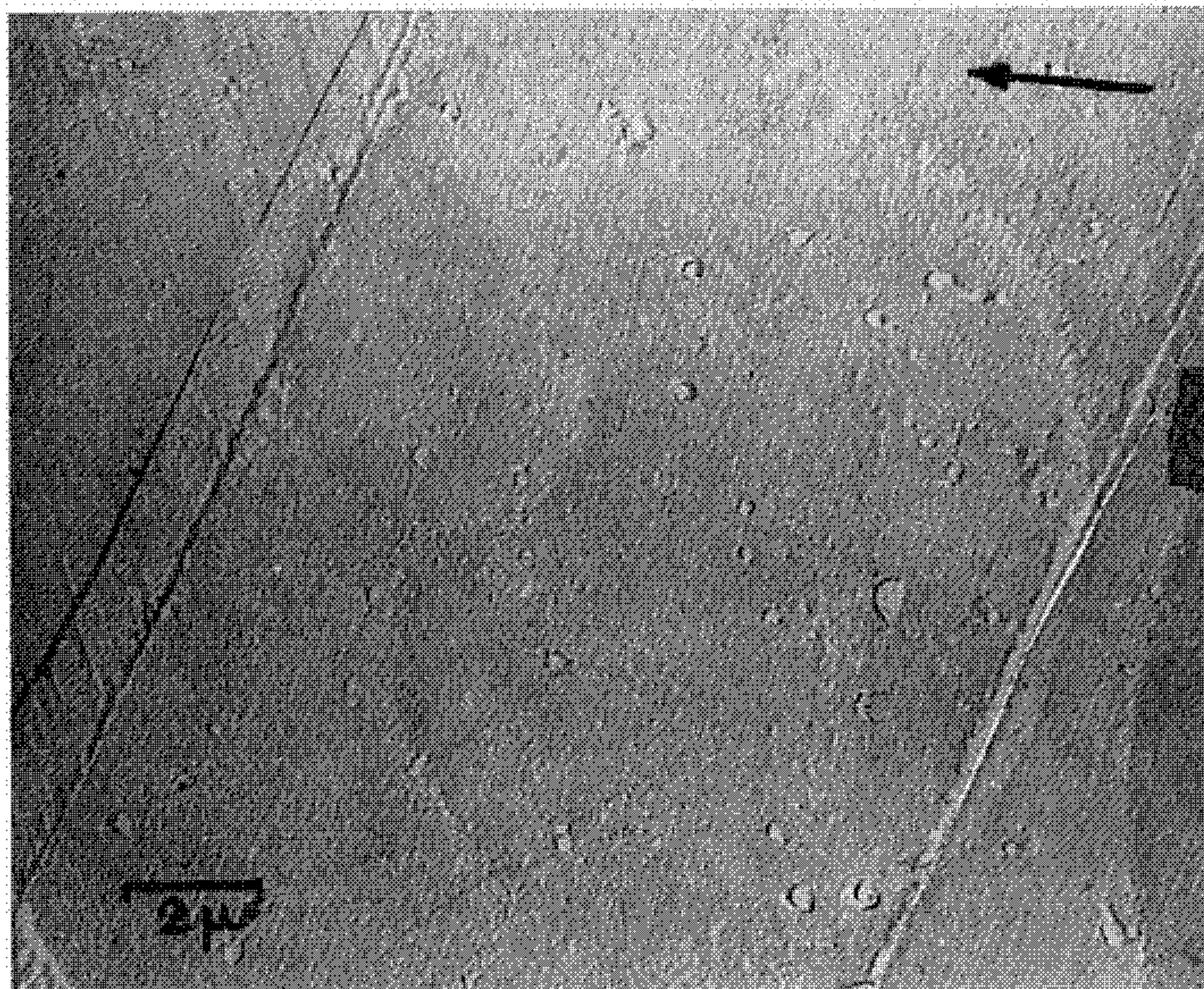
Fig. 4. — Spirale sur du cobalt poli électrolytiquement. Réplique au carbone ombrée au chrome (la flèche indique la direction d'ombrage).



2



3



4

5. L'observation de ces figures au microscope électronique (*fig.* 4) (par la technique des répliques au carbone, ombrées au chrome sous un angle rasant (10 à 15°) indique que chaque élément de la figure est un plateau limité par des talus en pente douce. Il existe un léger sillon au pied du talus. D'autre part, le centre des figures est en léger relief par rapport au reste de la surface de l'échantillon.

6. Les figures sont de grandes dimensions (*fig.* 2).

7. La hauteur des gradins limités par ces figures peut atteindre environ 2 500 Å.

8. Les figures traversent sans difficulté apparente les joints de grains et les traces de mâcles, mâcles formées au cours de la transformation allotropique.

Diverses constatations (en particulier la grande dimension des figures et le franchissement des joints de grains) nous font rejeter l'idée que de telles figures soient l'image des sources de Frank et Read, contenues par le cobalt.

Marchin et Wyon ([1]) ont émis l'hypothèse de la croissance d'un dépôt (oxyde ou sel) à la surface des éprouvettes, dépôts protégeant le métal de toute dissolution ultérieure. De cette manière, on révélerait l'empreinte de croissance de ce dépôt.

Pour notre part, nous pensons que le phénomène doit être relié à l'existence de courants de convection dans la couche visqueuse. En effet, le phénomène apparaît après que l'on a porté la tension à un voltage supérieur à la tension normale de polissage. Dans ces conditions, la couche visqueuse est en cours de dissolution. Elle a alors tendance à se déformer, son épaisseur variant d'un point à un autre, le polissage de l'échantillon ne peut pas avoir lieu avec la même intensité en tout point.

Cette explication permet de rendre compte des résultats de Marchin et Wyon : dans leur cas, les spirales apparaissaient sur les bords de l'échantillon, là où la densité de courant et la turbulence sont les plus élevées.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) J. M. MARCHIN et G. WYON, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 915.

(2) F. FRANK, *Disc. Faraday Soc.*, 48, 1969, p. 67.

(3) W. K. BURTON, W. CABRERA et F. C. FRANK, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 243, 1951, p. 299.

(4) B. JUNGMANN, *Thèse D. Se. A.*, Nancy, 1969.

(*Département de Génie métallurgique,*
École Polytechnique de Montréal,
2500, *avenue Marie-Guyard,*
Montréal 250, *Québec.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le développement de l'ordre dans l'alliage* 25 at % Cu-37,5 at % Ni-37,5 at % Mn. Note (*) de MM. **Jacques Rolland** et **Donald Whitwham**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les compositions stœchiométriques CuAu, CoPt, NiMn, font partie d'un groupe d'alliages de composition AB dont le réseau désordonné c. f. c. se transforme en quadratique ordonné au-dessous d'une certaine température critique (T_c). Cette transformation s'accompagne souvent d'un durcissement et aussi d'une fragilisation importante. Pour l'alliage Ni-Mn plusieurs auteurs [(1), (2)] signalent que la fragilité peut être progressivement atténuée avec des additions de cuivre.

La présente Note concerne l'alliage 25 at % Cu-37,5 at % Ni-37,5 at % Mn, dont une petite billette (300 g) a été préparée à partir de cuivre OFHC et de l'alliage NiMn, par fusion et coulée sous argon. Des tronçons de cette billette ont été transformés en tôles d'épaisseur 5,0 et 0,15 mm par le cycle suivant : laminage à froid de 10 à 5 → 2,5 → 0,15 mm, avec recuits de 24 h à 900°C (à 5 mm) et de 1 h à 900°C (à 2,5 et 0,15 mm). Chaque recuit a été suivi d'une trempe à l'eau pour conserver l'état ductile.

Le tableau suivant donne l'analyse chimique et les mesures de dureté à l'état trempé ou trempé-revenu (tôle à 5 mm) :

Composition chimique (% at).			Traitement thermique.	Dureté (charge 2 kg).
Cu.	Ni.	Mn.		
25,4	37,2	37,5	(i) 24 h à 900°C + trempe	158
			(ii) comme (i) + 120 h à 360°C	531
			(iii) comme (i) + 24 h à 520°C	526

A l'état trempé à 900°C (i), l'alliage présente des grains équiaxes (Ø $\simeq$ 200 μ), de titre homogène et de structure c. f. c. avec $a = 3,676$ Å. Les figures 1 *a* et 1 *b* illustrent respectivement les structures correspondant aux états durcis par revenu à 360°C (ii) et 520°C (iii).

Avec le revenu à 360°C, on observe (*fig.* 1 *a*) une structure suggérant une précipitation discontinue dans les joints de grains, mais qui est en fait une germination et une croissance de zones ordonnées stables car :

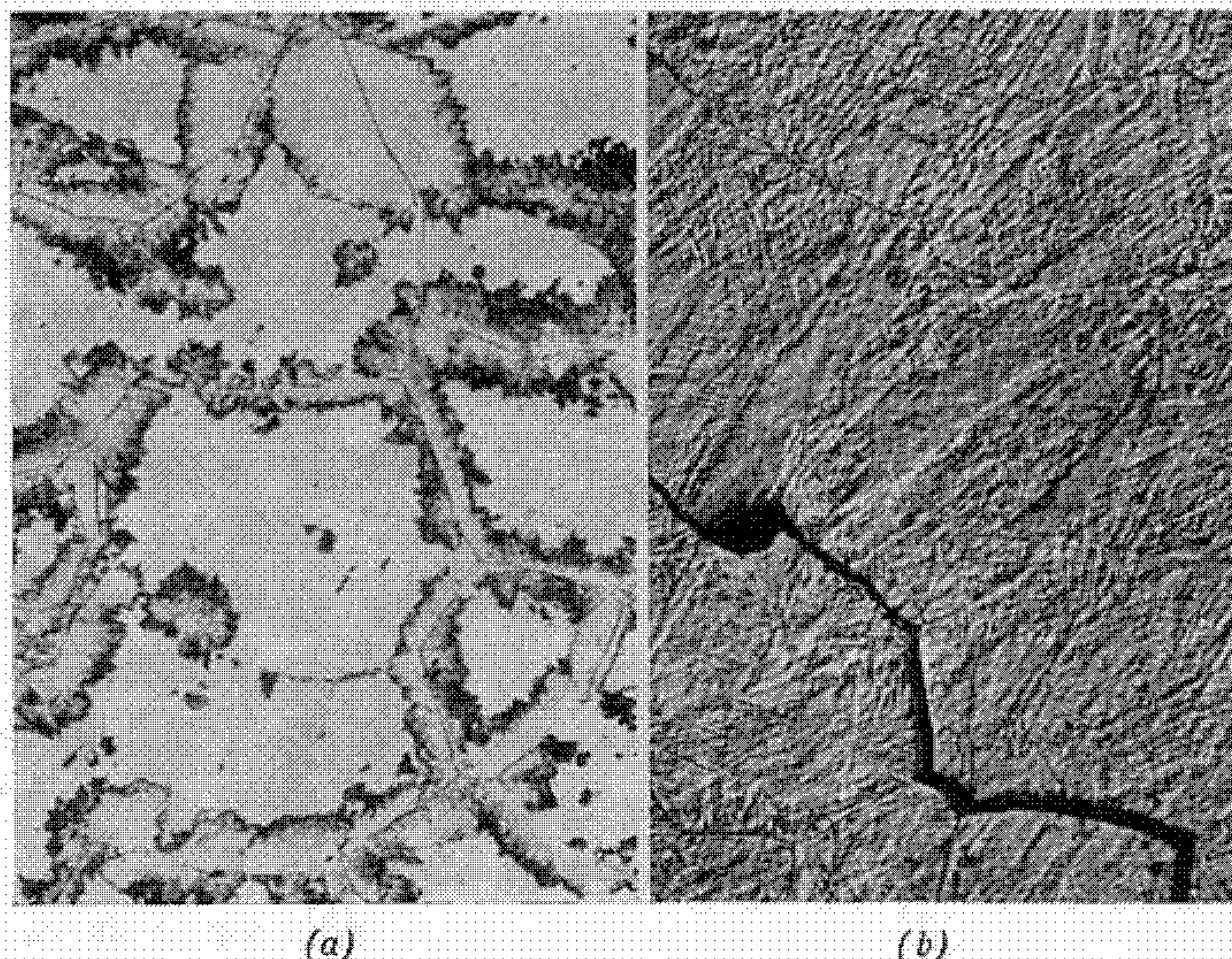
— aucune différence de composition entre les joints et le cœur d'un grain n'a été décelée à la microsonde;

— les nouvelles zones (plus dures que la matrice) se développent d'autant plus que la durée de revenu est prolongée, jusqu'à occuper tout le volume de l'échantillon.

Avec le revenu à 520°C (*fig.* 1 *b*) on peut voir une décohésion à plusieurs joints de grains, accompagnée de nombreuses stries.

Ces observations ont déjà été faites sur les alliages CoPt ([3]) et CuAu ([4]). Les auteurs ont montré qu'en s'approchant de T_c le revenu durcissant de mise en ordre conduit à une striation des grains et à une décohésion, tandis que des revenus à température plus basse donnent lieu à une recristallisation à partir des joints de grains.

Des essais de dilatométrie et d'analyse différentielle indiquent pour l'alliage étudié une température critique de 620-645°C et une diminution de volume d'environ 1 % consécutive au développement de l'ordre. La



(a) (b)

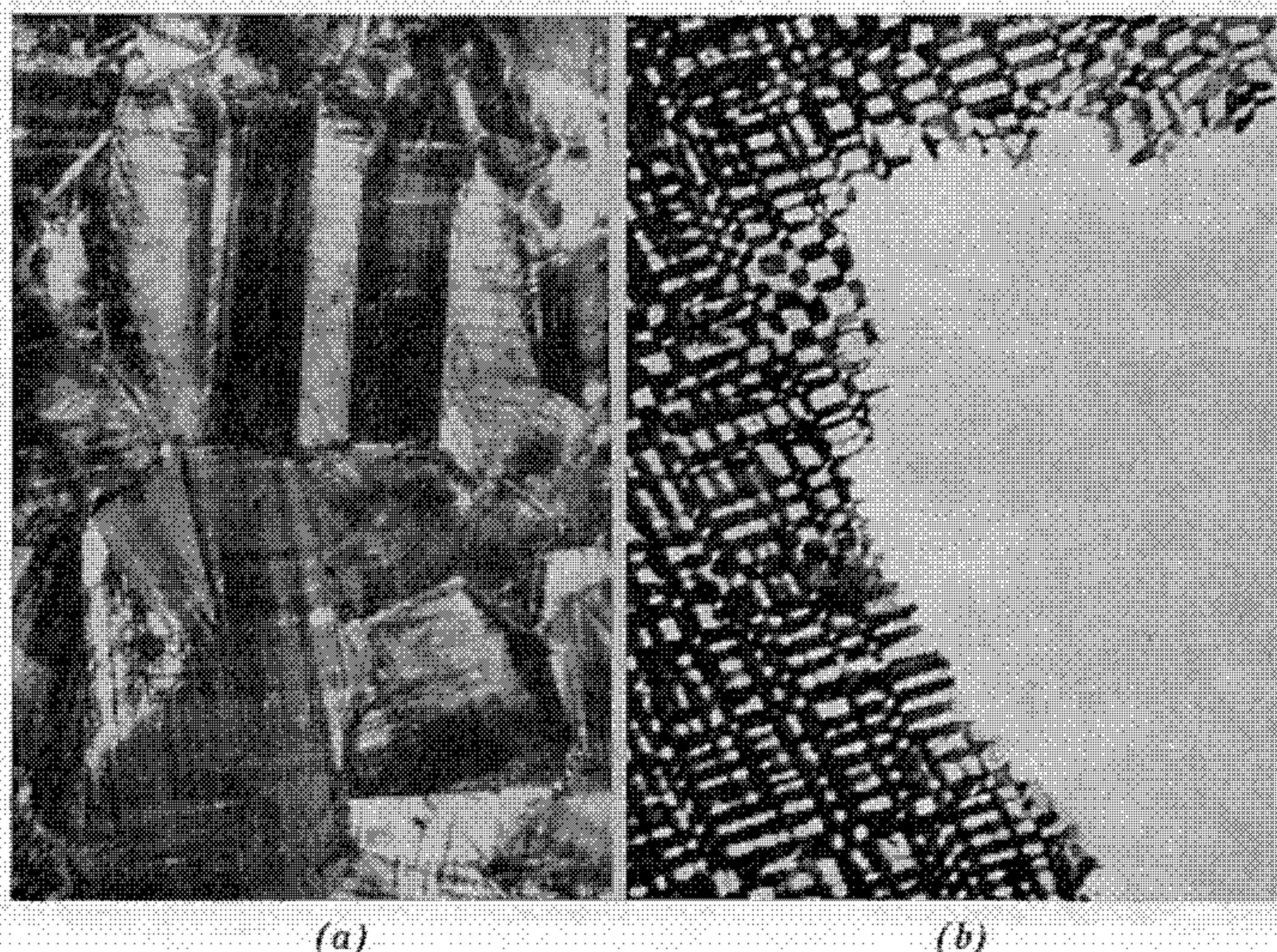
Fig. 1. — Alliage 25 at % Cu-37,5 at % Ni-37,5 at % Mn (tôle d'épaisseur 5 mm).
(a) Trempe à 900°C + Revenu 120 h à 360°C. Attaque au $(NH_4)_2S_2O_8$. (G × 160.)
(b) Trempe à 900°C + Revenu 24 h à 520°C. Vue en contraste interférentiel. (G × 80.)

mise en ordre par revenu donne donc lieu à des contraintes importantes, entraînant la décohésion grave à 520°C et la recristallisation à température plus basse (360°C).

Les figures 2 *a* et 2 *b* présentent des micrographies optique et électronique d'une tôle (ép. 0,15 mm) après trempe à 900°C et revenu à 520°C (24 h). Par rapport à l'échantillon épais (5 mm), il est intéressant de noter l'absence de décohésion mais, par contre, la présence de germes dans les joints de grains accompagnés dans chaque grain d'un motif de striations. Par ailleurs, chaque échantillon de tôle mince accuse une forte déformation en fin de revenu à 520°C sous l'effet de contraintes développées lors de la mise en ordre.

La figure 3 reproduit un diagramme de diffraction électronique sur un grain présentant la structure illustrée en figure 2 *b* (revenu à 520°C) et déjà décrite par nous ([5]). L'indexation des taches correspond à un réseau

cubique avec un plan $(1\bar{1}0)$ perpendiculaire au faisceau d'électrons. On y trouve les taches les plus intenses du réseau c.f.c. de base, communes au réseau avant et après sa mise en ordre, alors que les taches fines supplémentaires sont propres à la surstructure. La structure quadrillée (*fig.* 2 *b*) présente un contraste inattendu que nous attribuons à des domaines d'ordre en antiphase. Ajoutons que ni la structure de domaines, ni les taches de diffraction supplémentaires n'apparaissent pour l'alliage trempé (désordonné).



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Même alliage que la figure 1 *b* (tôle d'épaisseur 0,15 mm). Trempe à 900°C + Revenu 24 h à 520°C.
(*a*) Examen en lumière polarisée, après sulfuration anodique. (G × 320.)
(*b*) Examen en transmission sur lame mince (bord). (G × 60 000.)

Une analyse des directions cristallographiques définies par les limites de domaines de la figure 2 *b*, dans quatre grains d'orientation différente, donne le résultat suivant :

Grain.	Direction du faisceau d'électrons.	Directions relevées parallèles aux limites de domaines (sur micrographies).
A	$[1\bar{1}1]$	[121] et $[\bar{1}12]$
B	$[1\bar{1}0]$	[111] et $[11\bar{1}]$
C	$[11\bar{2}]$	[111], $[3\bar{1}1]$ et $[\bar{1}31]$
D	$[03\bar{1}]$	[313] et $[\bar{3}13]$

En supposant que chaque limite de domaines correspond à l'intersection avec la surface d'une *famille unique de plans cristallins*, cette famille serait du type $\{110\}$.

Le système Cu-Ni-Mn paraît particulièrement intéressant car la transformation désordre ⇌ ordre de l'alliage simple NiMn n'est pas supprimée par une addition de 25 at % Cu. Actuellement, le mécanisme de l'action du cuivre dans la suppression progressive de la fragilité du NiMn n'est pas établi; par ailleurs, on ne connaît pas l'arrangement des atomes de

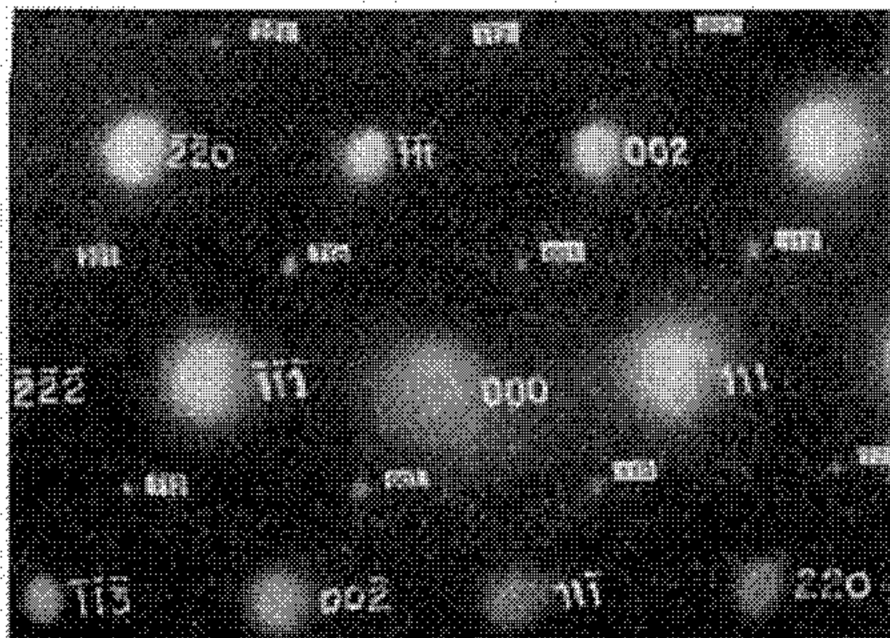


Fig. 3. — Mêmes alliage et état que la figure 2.
Diagramme de diffraction
sur un grain présentant une structure en « damier déformé » (voir *fig.* 2 *b*).

cuivre, nickel et manganèse dans les alliages ternaires ordonnés car les facteurs de structure, voisins pour les trois éléments, rendent impossible l'analyse par diffraction aux rayons X.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) R. S. Dean, *Electrolytic Manganese and its Alloys*, Ronald Press Co., New York, 1952.

(2) O. Dahl et K. L. Dreyer, *Z. Mkde*, 47, 1956, p. 370-378.

(3) J. B. Newkirk, R. Smoluchowski, A. H. Geisler et J. W. Martin, *Trans. A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 1249.

(4) V. S. Arunachalam et R. W. Cahn, *J. Materials Science*, 2, 1967, p. 160-170.

(5) J. Rolland et D. Whitwham, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1265.

(Centre de Recherches métallurgiques de Tréfimétaux GP, 141, rue Michel-Carré, 95-Argenteuil, Val-d'Oise.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Détermination de la limite de solubilité du carbone dans les lamelles de ferrite d'un acier perlitique.* Note (*) de MM. **Pierre Astié** et **Gaston Collette**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a déterminé par frottement intérieur la concentration en carbone des lamelles de ferrite d'un acier non allié eutectoïde industriel pour des températures de mise en solution comprises entre 600 et 715°C. Les valeurs obtenues sont notablement inférieures à celles déduites du diagramme d'équilibre classique fer-carbone, dont la frontière est tracée à partir de mesures faites sur des aciers extra-doux.

Sans préjuger de la validité des techniques de mesure employées, qui sont très diverses, il semblerait qu'on puisse classer les expériences de détermination de la limite de solubilité du carbone dans la ferrite en trois catégories, le critère de classement adopté étant la concentration initiale totale C_T en carbone de l'alliage fer-carbone utilisé :

1° Les alliages pour lesquels la limite de solubilité C_α a été obtenue après carburation progressive d'un fer pur.

2° Les alliages pour lesquels C_T est supérieur à C_α à la température de mise en solution T_S, l'alliage ne présentant à cette température T_S que de la cémentite comme deuxième phase.

3° Les alliages pour lesquels la valeur de C_T est suffisamment grande pour qu'à la température T_S on trouve dans l'alliage des plages de perlite.

Les techniques employées ont été principalement le frottement intérieur [(1) à (6)] mais aussi le traînage magnétique (7), la microcalorimétrie (8), la diffusion [(9), (10)].

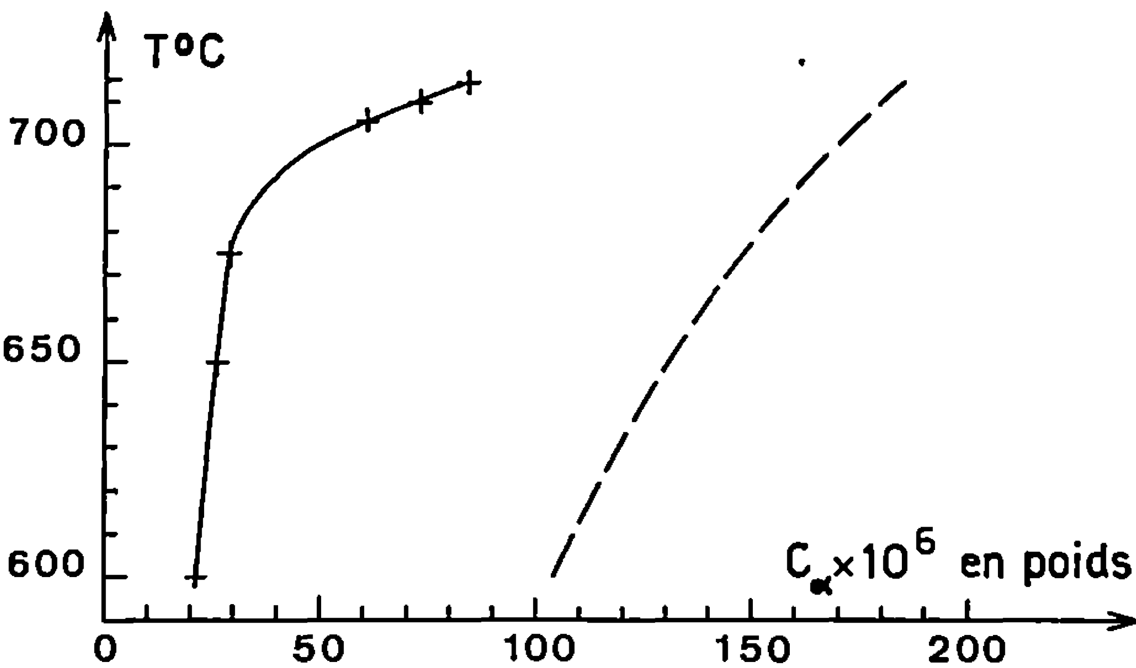
On a remarqué que les limites de solubilité différaient entre elles de quantités bien supérieures aux erreurs expérimentales probables; les limites de solubilité mesurées sur des alliages de la catégorie 2 paraissent systématiquement supérieures à celles mesurées sur des alliages de la catégorie 3.

C'est la raison pour laquelle il nous a paru intéressant de reprendre ces mesures sur des alliages fer-carbone techniques ou synthétiques en nous plaçant dans des conditions nous semblant mieux définies thermodynamiquement : temps de mise en solution du carbone dans la ferrite plus grand, interfaces plans entre les phases ferrite et cémentite. Ceci nous a conduit, en particulier, à utiliser des aciers sensiblement eutectoïdes.

Les expériences ont été effectuées sur un acier industriel de type XC 80, de composition chimique initiale suivante :

Élément.	% en poids.	Élément.	% en poids.
C	0,755	Cu	0,008
Mn	0,235	Cr	0,045
Si	0,25	Mo	0,02
Ni	0,074	V	Néant
P	0,011	Al	0,020
S	0,008	N	0,012

Les éprouvettes en forme de lames ont été prélevées dans une barre de diamètre 30 mm, fraisées et rectifiées aux dimensions suivantes : 80×10×0,5 mm. Les mesures de frottement intérieur ont été faites à



Limites de solubilité du carbone dans la ferrite :
------- d'après Wert ([1]);
——— d'après nos mesures.

l'aide d'un pendule de torsion pour éprouvettes rigides mis au point par l'un de nous ([11]), au pic de Snoek du carbone (température : 36°C; fréquence des oscillations très peu différente de 0,80 Hz). Les amplitudes des contraintes sinusoïdales de torsion dans les éprouvettes ont varié dans tous les cas entre 220 et 80 g/mm². L'éprouvette à étudier était enrobée dans une ampoule de quartz scellée sous un vide de 2.10^{-5} mm de mercure après dégazage préalable du quartz à 1 000°C pendant 4 h. Les traitements thermiques ont été invariablement les suivants : austénitisation à 950°C pendant 4 h, refroidissement jusqu'à 730°C à la vitesse de 70°C/h, maintien à 730°C pendant 1 h, refroidissement jusqu'à la température T à la vitesse de 160°C/h, maintien à la température T pendant une durée θ, trempe à l'eau salée glacée; les valeurs des températures de transformation isotherme T, qui est aussi la température de mise en solution du carbone dans la ferrite T_S, et des temps de maintien θ correspondants sont consignées dans le tableau I.

TABLEAU I.

T (°C)	715	710	706	675	650	600
θ (h)	43	25	26	4	48	32

Les premières mesures de frottement intérieur, caractérisé par le décrément logarithmique δ_l des oscillations de torsion, débutaient de 15 à 25 mn après la trempe, durée de mise en température de l'éprouvette au pic de Snoek comprise. Nous avons suivi l'évolution du frottement intérieur, en fonction du temps, à 36°C pour tenir compte des phénomènes de précipitation éventuels du carbone entre l'époque de la trempe et celle de la mesure et effectuer si nécessaire la correction adéquate. Après chaque mesure un polissage électrolytique sur les têtes de l'éprouvette permettait d'en contrôler la microstructure et en particulier de mesurer la distance d entre les lamelles de cémentite, distance qui variait avec la température T conformément aux résultats de Pellissier ([12]). D'autre part, on notait dans tous les cas une tendance à la globularisation des lamelles de cémentite. La valeur du frottement intérieur résiduel (fond continu) était ensuite déterminée en faisant subir à l'éprouvette, en fin d'expérience, un traitement de précipitation du carbone pendant une semaine à 150°C. Des mesures faites à 36 et à 22°C sont montré que la précipitation du carbone pouvait être considérée comme totale. Le décrément correspondant était de l'ordre de 5.10^{-4}.

Selon l'usage nous exprimerons le frottement intérieur dû aux atomes de carbone en solution en utilisant l'expression $Q^{-1} = \delta_l/\pi$. L'éprouvette n'étant pas entièrement ferritique, une correction doit être apportée qui tient compte du volume de cémentite précipitée. Pour l'acier utilisé on trouve $Q^{-1}_{\text{corrigé}} = Q^{-1}_{\text{mesuré}} \times 1{,}133$.

La concentration C_α est alors égale à $K.Q^{-1}_{\text{corrigé}}$. La mesure du diamètre des grains (de l'ordre de 50 μ) nous a amenés à prendre K égal à 1,3. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

T (°C).	d (μ).	$Q^{-1}_{\text{corrigé}}$.	$C_\alpha \times 10^6$ en poids.
715	1,5	$6{,}41.10^{-3}$	83,4
710	1	5,64 »	73,4
706	1	4,63 »	60,2
675	0,4	2,19 »	28,5
650	0,2 à 0,3	1,98 »	25,8
600	0,1 à 0,15	1,67 »	21,8

La durée de la mesure conduit à une erreur absolue maximale égale à $1{,}3.10^{-4}$ sur la valeur de Q^{-1}.

Sur la figure nous avons porté, d'une part les valeurs de C_α déduites de nos mesures, d'autre part celles déterminées par Wert [1] qui sont communément utilisées : on remarque que nos déterminations conduisent à des valeurs inférieures à celles de Wert, ce qui est également le cas pour tous les alliages de la catégorie 3. Diverses hypothèses ont déjà été avancées, qui expliquent *qualitativement* ces différences systématiques. Nous citerons les principales : piégeage des atomes de carbone dans les joints de grains et diminution de leur mobilité au voisinage de ceux-ci due aux champs de contrainte locaux [13]; précipitation rapide du carbone au cours de la trempe dans les joints de grains et aux interfaces ferrite-cémentite [14]; variations du coefficient K avec la texture [15].

Il semblerait toutefois qu'on a passé sous silence l'influence de la variation de solubilité d'une particule en fonction de son rayon de courbure.

Nous tenterons par des expériences ultérieures de déterminer *quantitativement* l'influence respective de chacun des facteurs perturbateurs énoncés ci-dessus.

Quoiqu'il en soit, la concentration en carbone de la ferrite d'un acier non allié industriel présentant après recuit de longue durée et trempe rapide des plages de perlite est notablement inférieure à celle donnée par le diagramme fer-carbone classique.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) C. A. Wert, *Trans. A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 1242.
(2) L. J. Dijkstra, *Trans. A. I. M. E.*, 185, 1949, p. 252.
(3) E. Linstrand, *Acta Metallurgica*, 3, 1955, p. 431.
(4) W. Dickenscheid, *Thèse*, Sarrebrück, 1957.
(5) J. Bellot, M. Hugo, M. Rolin et E. Herzog, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 1968, p. 607.
(6) P. M. Robinson et P. N. Richards, *J. I. S. I.*, 203, 1965, p. 621.
(7) J. Singer et E. Anolick, *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 405.
(8) G. Borelius et S. Berglund, *Arkiv für Fysik*, 4, 1952, p. 173.
(9) J. K. Stanley, *Trans. A. I. M. E.*, 85, 1949, p. 752.
(10) R. P. Smith, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 105.
(11) G. Collette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2766.
(12) G. E. Pellissier, M. F. Hawkes, W. A. Johnson et R. F. Mehl, *Trans. A. S. M.*, 30, 1942, p. 1049.
(13) G. Lagerberg et A. Josefsson, *Acta Metallurgica*, 3, 1955, p. 236.
(14) P. Stark, B. L. Averbach et M. Cohen, *Acta Metallurgica*, 6, 1958, p. 149.
(15) J. C. Swartz, *Acta Metallurgica*, 17, 1969, p. 1511.

(*Laboratoire de Physique des Solides et I. N. S. A., Département de Physique, avenue de Rangueil, 31-Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur la chimisorption du carbone à la surface du zirconium.* Note (*) de MM. **Pierre Ailloud, Jean-Paul Touboul** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

En étudiant la chimisorption du carbone à la surface du zirconium, les auteurs montrent que cet élément est responsable de la stabilité thermique de la striation superficielle. Il existe une relation de proportionnalité entre la concentration massique et le taux de recouvrement.

La striation de métaux chauffés sous atmosphère choisie est attribuée à l'existence d'une couche chimisorbée qui accentue les écarts entre la tension superficielle des différents plans cristallins.

Avec des métaux de réactivité de plus en plus vive, la pression partielle des espèces actives peut devenir très faible, si bien que le phénomène

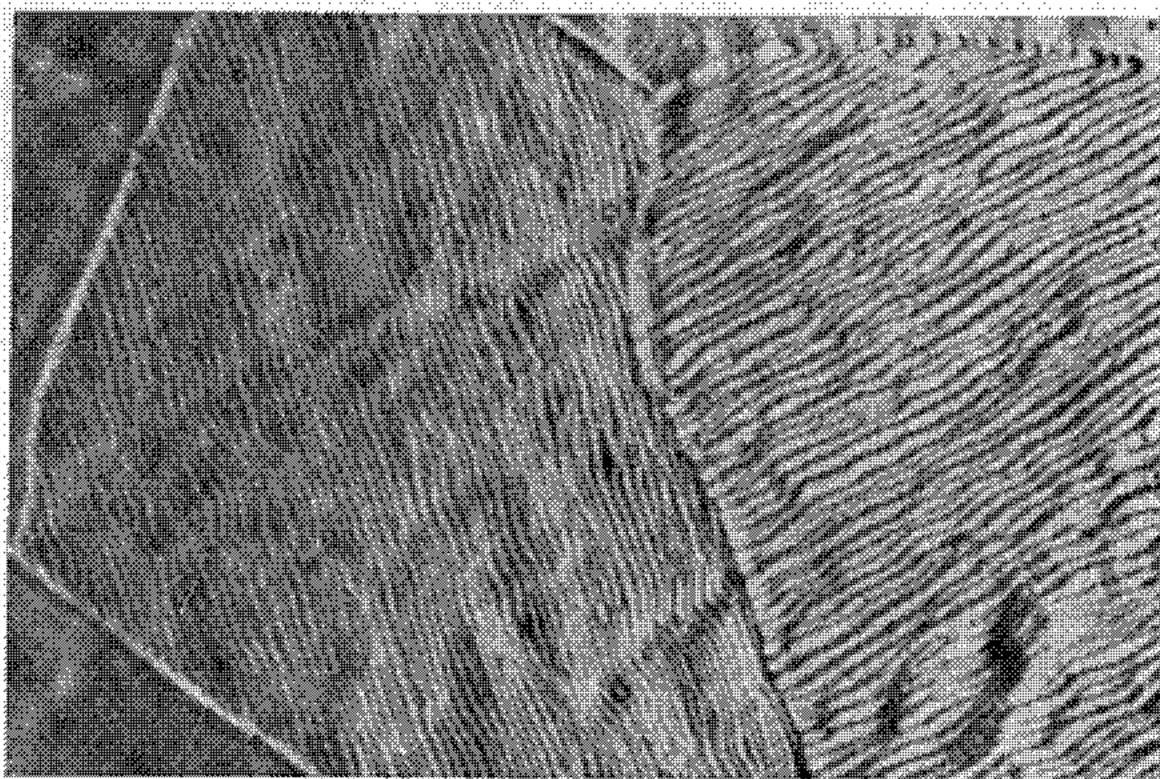


Fig. 1. — Zirconium recuit 5 h à 830°C sous 2.10^{-8} Torr. Striation en phase α. (G × 1000.)

apparaît encore au cours de recuits « sous vide ». Étant donnée la diversité des espèces qui le composent, il convient d'être prudent quant à la détermination de la nature de l'élément chimisorbé.

Dans le cas du molybdène, une étude récente (1) a montré que la couche chimisorbée était, soit du carbone, soit de l'oxygène.

Dans le cas du zirconium, Rénucci et Langeron (2), observant la striation parallèlement à un accroissement de la teneur en oxygène l'attribuèrent à cet élément. Par ailleurs, ces auteurs formulaient l'hypothèse d'un équilibre possible entre la concentration de l'oxygène dissous et la densité de la couche chimisorbée.

Nous avons cherché à préciser cette hypothèse ainsi que la nature de l'élément adsorbé en utilisant des appareillages à ultravide et des alliages préparés à partir de métaux purs.

Le phénomène devant être sensible à la température, nous avons examiné le rôle de ce facteur : sous ultra-vide et pour un métal donné, la striation apparaît de plus en plus vite quand la température s'élève. Ainsi, 5 h sont nécessaires pour strier notablement à 830°C, sous une pression résiduelle de 2.10^{-8} Torr, un zirconium Van Arkel contenant 20.10^{-6} de carbone et 20.10^{-6} d'oxygène.

La figure 1 montre des grains α recuits dans ces conditions. Si l'échantillon est amené rapidement aux environs de 950°C, les stries se forment en quelques minutes sur les grains β (*fig.* 2). Puis, si la température s'élève



Fig. 2. — Zirconium recuit 30 mn à 950°C sous 2.10^{-8} Torr. Striation en phase β. (G × 1000.)

encore, au-dessus de 1 000°C, la striation s'efface en quelques dizaines de secondes, ainsi qu'en témoigne l'observation directe au microscope à émission d'électrons « Metioscope Balzers ».

L'état de surface, redevenu spéculaire, est conservé par refroidissement rapide de l'échantillon. Il est donc possible de déterminer approximativement la température de disparition de la striation, en fonction de l'influence éventuelle d'un élément d'addition : oxygène et carbone.

Les expériences ont porté sur de nombreux alliages zirconium-oxygène de concentration comprise entre 20 et $10\,000.10^{-6}$ d'oxygène. Les résultats montrent que cet élément n'a pas d'influence sur la température de disparition de la striation.

Les alliages zirconium-carbone ont été préparés en carburant des échantillons pendant des temps croissants sous pression contrôlée d'acétylène. Il est possible d'observer les échantillons, soit directement à l'issue de la carburation, soit à la suite d'un recuit d'homogénéisation à haute température sous ultra-vide. En effet, au cours de la carburation, deux facteurs concurrentiels agissent sur la concentration du carbone en surface.

L'apport par l'atmosphère tend à accroître la concentration, la diffusion vers l'intérieur tend à la diminuer au profit de la masse.

Le premier type d'observation montre que si la vitesse de diffusion est trop petite, la surface, n'étant plus épongée par la masse, se sursature et il n'y a pas striation. Par contre, si la vitesse de diffusion augmente, le flux restant constant, une intense striation se développe.

Le deuxième type d'observation montre une influence très nette de la concentration massique en carbone sur la stabilité thermique du phénomène. La température de disparition s'élève quand la concentration croît. Ainsi, cette température atteint 1 100°C environ pour un échantillon de 0,3 mm d'épaisseur préalablement carburé 30 mm sous 10^{-5} Torr d'acétylène.

A l'issue des résultats précédents, nous proposons de la striation le modèle suivant :

Si γ_s est le coefficient d'activité du carbone chimisorbé et N_s sa concentration en surface, son potentiel chimique est

$$\mu_s = \mu_0 + \mathrm{RT}\,\mathrm{Log}\,\gamma_s N_s.$$

Si γ est le coefficient d'activité du carbone dissous et N sa concentration, son potentiel chimique est

$$\mu = \mu_0 + \mathrm{RT}\,\mathrm{Log}\,\gamma\,\mathrm{N},$$

écrivons qu'à une température donnée, il y a équilibre. Il vient

(1) $$\frac{N_s}{N} = \frac{\gamma}{\gamma_s} = K,$$

avec $\gamma_s \to \gamma$ quand la température s'élève. Les concentrations seront définies comme étant le rapport du nombre de sites occupés au nombre de sites possibles. Dans le cas de la surface, c'est le taux de recouvrement.

Nous pensons que la striation se produit pour un taux de recouvrement compris dans un certain domaine de valeurs. En effet, l'équation (1) montre qu'une élévation de température, qui provoque la disparition de la striation provoque aussi une diminution de taux de recouvrement. Elle montre, de même, qu'une augmentation de la concentration massique, qui stabilise thermiquement le phénomène, entraîne aussi une augmentation du taux de recouvrement.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) J. P. Touboul, P. Alloud, Mme L. Minel et J. P. Langeron, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 116.

(2) L. Renucci et J. P. Langeron, *J. Nucl. Mat.*, 23, 1967, p. 79.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique*,
15, *rue Georges-Urbain*,
94-*Vitry-sur-Seine*, *Val-de-Marne*.)

MÉTALLURGIE. — *Justification de l'hypertrempabilité de certaines phases.* Note (*) de M. **Michel Arzalier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hypertrempabilité de diverses phases métalliques, en particulier dans les alliages à base de fer, peut être justifiée et précisée par des considérations thermodynamiques. En principe, les diagrammes d'équilibre ne permettent pas de prévoir exactement les compositions des phases qui peuvent être hypertrempées. Parfois cependant, les compositions de ces phases déterminées expérimentalement coïncident pratiquement avec certaines compositions remarquables apparaissant sur les diagrammes d'équilibre.

De nombreux alliages, en particulier à base de fer, présentent une structure biphasée A + B dans un certain intervalle de températures (T_1, T_2) alors que A est la phase stable aussi bien au-dessous de T_1 qu'au-dessus de T_2. Si cette dernière phase peut être trempée à partir d'une température supérieure à T_2 sans qu'elle subisse de transformation au cours du refroidissement, on dit couramment qu'elle possède la propriété « d'hypertrempabilité » [(1), (2)].

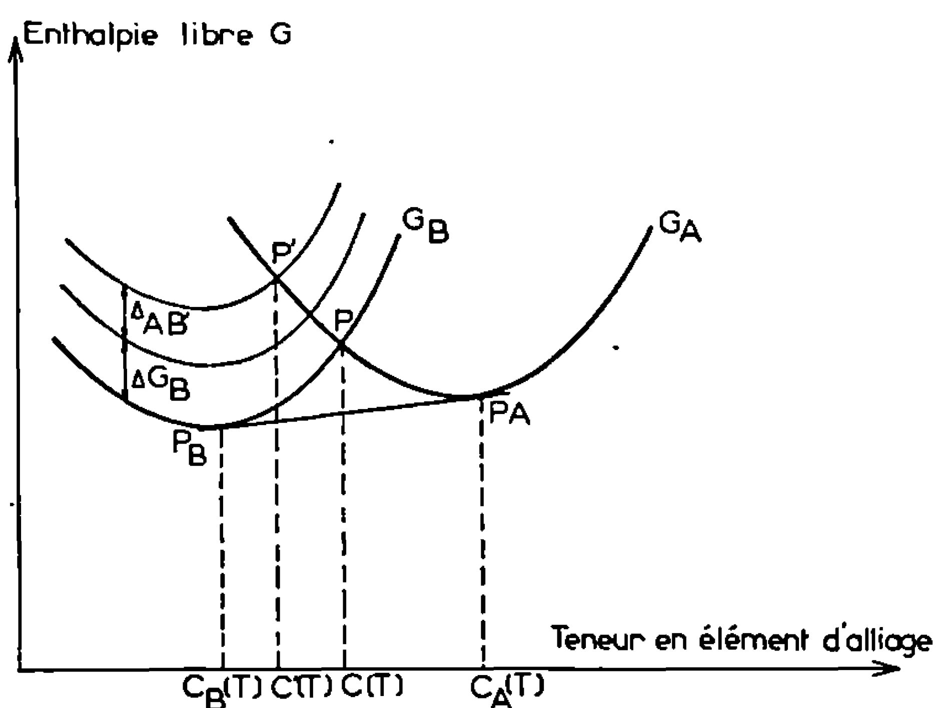


Fig. 1. — Variation des enthalpies libres en fonction de la teneur en élément d'alliage. Détermination de la teneur C'(T).

La transformation de A en A + B implique la diffusion des atomes sur des distances de l'ordre de grandeur de la dimension des cristaux. Cette transformation sera donc impossible si la température de l'alliage traverse l'intervalle (T_1, T_2) à une vitesse suffisante.

Dans ce même intervalle, cependant, la phase A est métastable comme la phase B, et il n'apparaît pas immédiatement pourquoi A ne pourrait

pas se transformer en B si l'enthalpie libre G_B de la phase B devenait inférieure à celle G_A de A. En fait, la transformation de A, qui se produirait sans diffusion, par exemple suivant un mécanisme martensitique, donnerait probablement une phase B', affectée de défauts physiques et d'enthalpie libre $G_{B'}$, supérieure à G_B :

$$G_{B'} = G_B + \Delta G_B.$$

De plus, l'amorçage de la transformation nécessiterait une quantité

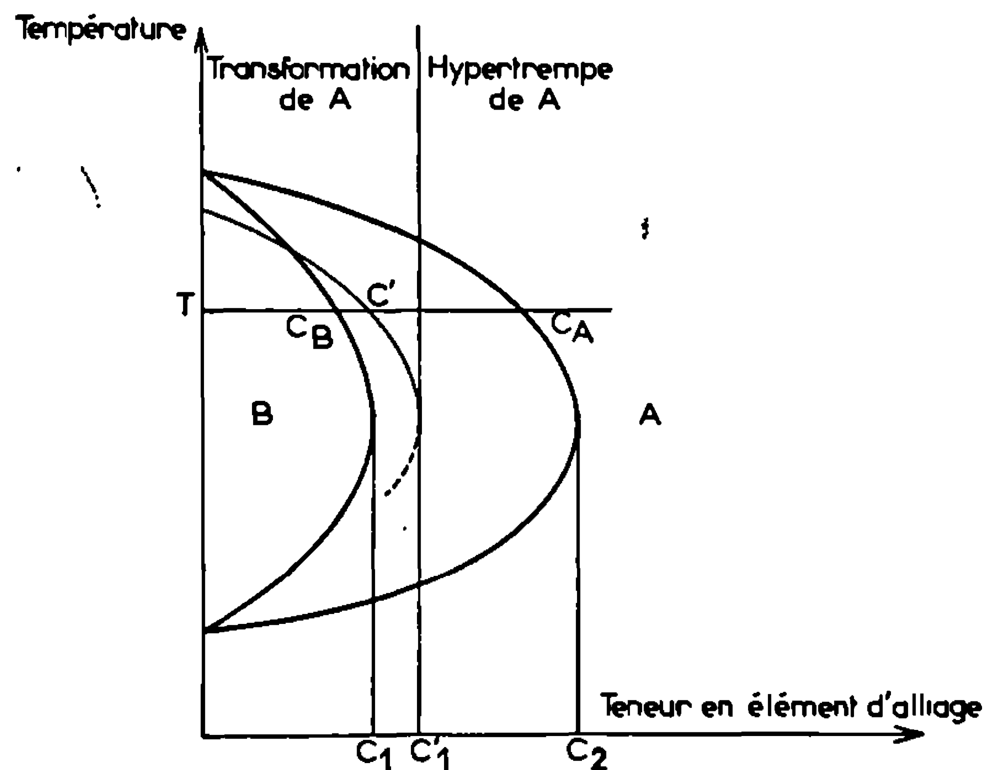


Fig. 2. — Diagramme d'équilibre de certains alliages binaires à base de fer. Comportement de la phase A lors de la trempe.

supplémentaire $\Delta_{AB'}$, d'enthalpie libre et, en définitive la transformation $A \rightarrow B'$ devrait pouvoir se produire dès que

$$G_B + \Delta G_B + \Delta_{AB'} = G_A.$$

Sur la figure 1, applicable à des alliages binaires, on a d'abord indiqué, pour une température quelconque, les courbes d'enthalpie libre G_A et G_B en fonction des teneurs C en élément d'alliage. Les abscisses $C_A(T)$ et $C_B(T)$ des points de contact de la tangente commune déterminent les compositions des phases A et B en équilibre à la température considérée. L'abscisse C(T) du point P définit la composition des deux phases A et B métastables de même composition pour lesquelles

$$G_A = G_B.$$

Cette teneur C(T) est toujours comprise entre les teneurs $C_A(T)$ et $C_B(T)$.

Sur la figure 1 la courbe obtenue en majorant chaque valeur de G_B de la quantité $\Delta G_B + \Delta_{AB'}$ permet de déterminer le point P′ d'abscisse C′(T) pour lequel

$$G_B + \Delta G_B + \Delta_{AB'} = G_A.$$

On peut vérifier que, dans tous les cas possibles, la valeur C′(T) est décalée par rapport à C(T) vers la composition $C_B(T)$ mais il n'y a pas de raison pour que l'on ait exactement

$$C'(T) = C_B(T).$$

Sur le diagramme d'équilibre de la figure 2, on a porté la courbe lieu des points C′(T). L'abscisse de la tangente verticale à cette courbe étant C'_1, la phase A pourra être hypertrempée ou non suivant que sa teneur en élément d'alliage sera ou non supérieure à C'_1.

Il y a donc lieu de penser que le comportement de la phase A au cours de la trempe sera très différent de part et d'autre d'une valeur bien déterminée de la teneur en élément d'alliage. C'est bien ce qu'ont montré diverses expériences sur les ferrites [(1), (2)]. Cependant, contrairement à ce qu'avaient suggéré ces mêmes expériences, C'_1 n'est pas nécessairement égal à C_1 (limite définie sur la figure 2) : il est probable que l'écart entre ces deux valeurs est souvent très faible [(1), (2)].

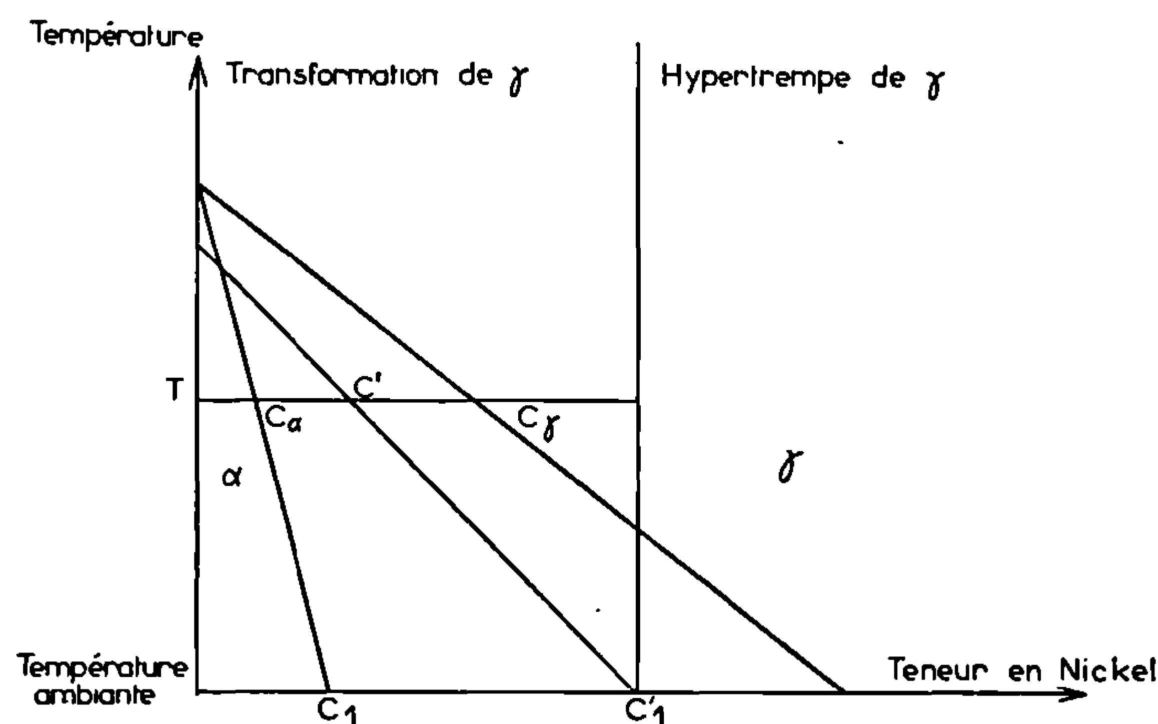


Fig. 3. — Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Ni.
Comportement de l'austénite lors de la trempe.

Par contre, un écart de même nature apparaît très nettement dans le cas des alliages Fe-Ni auxquels peuvent être appliquées, sans modification essentielle, les considérations précédentes. La figure 3 reproduit schématiquement une partie du diagramme Fe-Ni avec la ligne des points C′(T). Pour une teneur comprise entre $C_1 \neq 10\ \%$ et $C'_1 \neq 30\ \%$, l'austénite ne peut être hypertrempée : elle se transforme en martensite bien que la

structure stable à l'ambiante soit biphasée ([3]). C'est seulement lorsque la teneur en nickel dépasse la valeur $C'_1 \# 30$ % que l'austénite peut être hypertrempée à la température ambiante.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

([1]) M. Lacoude et C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 805.
([2]) B. Champin et C. Goux, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 289.
([3]) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New-York, 1958, p. 677.

(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Influence de la déformation élastique par torsion sur le frottement interne du nickel électrolytique.* Note (*) de M. **Otto F. G. Aczel**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nombreux auteurs [(1) à (5)] ont mis en évidence l'existence à la température ambiante d'un maximum de frottement interne (f. i.) d'origine ferromagnétique (Q^{-1}_{magn}) par rapport à l'amplitude. Dans la présente Note on étudie l'influence d'une déformation élastique par torsion sur le maximum du nickel électrolytique. En même temps on poursuit le f. i. dans l'état de saturation magnétique (Q^{-1}_{sat}).

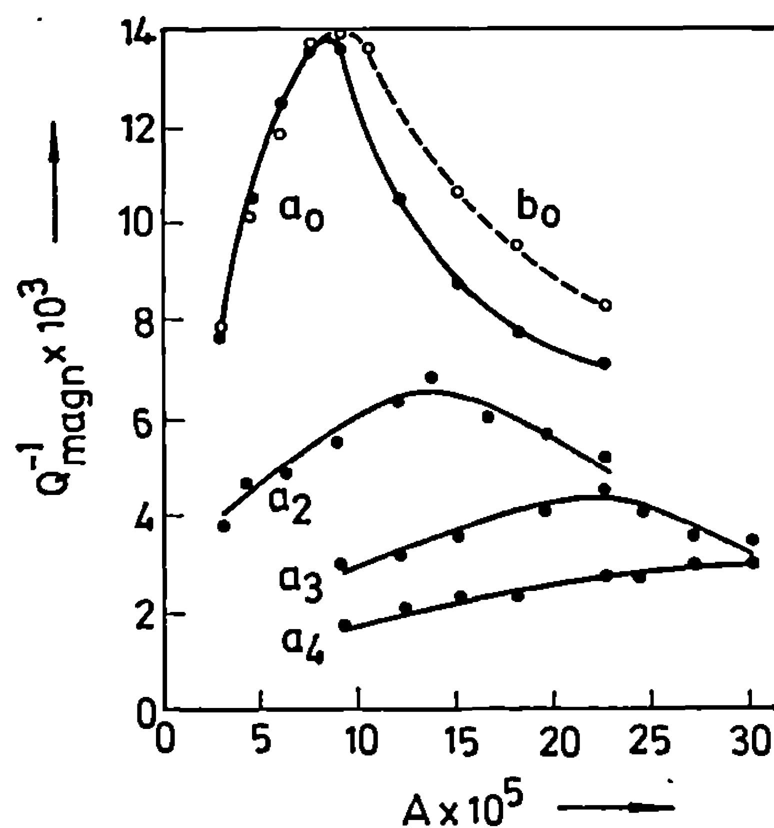


Fig. 1.

L'appareil utilisé consiste en un pendule de torsion [(6), (7)], modifié dans le but de pouvoir donner une torsion à l'éprouvette pendant les déterminations de f. i. (8). Il s'agit d'un pendule de torsion inversé, qui impose le calcul de f. i. selon une formule connue (9).

L'éprouvette étudiée est un fil de cuivre (diamètre de 1 mm), revêtu par voie électrolytique d'une couche de nickel (125 μm d'épaisseur). La préparation des éprouvettes exige une composition déterminée du bain électrolytique, puis un traitement thermique d'une heure à 280°C (10).

Nous présentons d'abord les résultats pour le f. i. d'origine ferromagnétique. La courbe a_0 (*fig.* 1) correspond à l'état non sollicité et donne un maximum à l'amplitude $A_{max} = 8{,}25 \cdot 10^{-5}$. Les courbes a_2, a_3 et a_4 correspondent à des déformations de 2, 3 et 4 fois la valeur de $A_{max}/2$. Toutes les déterminations ont été effectuées 12 h après l'application de la déformation. On observe qu'au fur et à mesure que la déformation augmente, la hauteur du maximum diminue et celui-ci se déplace vers les amplitudes plus grandes, pour quitter le domaine des amplitudes étudiées à une torsion

égalant 2 A_{max}. Après l'annulation de la sollicitation statique on a effectué une nouvelle détermination de Q_{magn}^{-1} (courbe b_0). La comparaison entre les courbes a_0 et b_0 montre que le f. i. à grandes amplitudes, au-delà du maximum, est plus grand après la déformation.

En ce qui concerne Q_{sat}^{-1}, il est représenté dans la figure 2. Les courbes c_0, c_2, ... ont des significations analogues à celles de la figure 1. La courbe k_0 a été obtenue après l'annulation de la déformation. Pour toutes les sollicitations statiques appliquées, Q_{sat}^{-1} présente la même dépendance de l'amplitude si l'amplitude est petite. Aux grandes amplitudes ($A > A_{max}$) le f. i. augmente avec la déformation statique.

C'est bien connu que le f. i. d'origine magnétique est dû aux mouvements irréversibles des parois de Bloch sous l'action des contraintes périodiques.

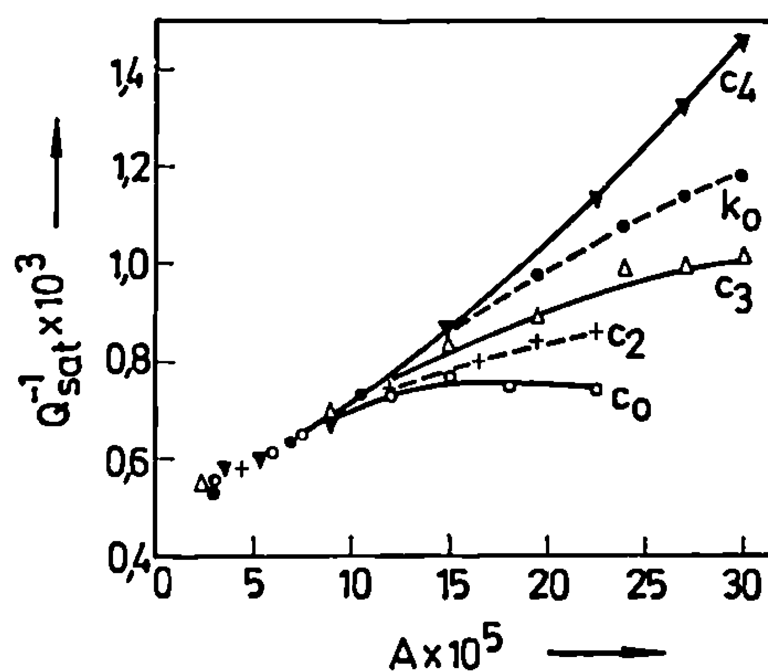


Fig. 2.

L'apparition du maximum pour une amplitude donnée a été déjà expliquée ([11]).

En conformité avec cette explication, par application des contraintes statiques on obtient une orientation préférentielle des domaines magnétiques, ce qui diminue la possibilité des contraintes périodiques de modifier cette orientation. Par conséquent, le f. i. magnétique décroît. On sait qu'on obtient le même effet à l'aide d'un champ magnétique d'intensité convenable. De ce point de vue une contrainte statique est donc équivalente à une saturation magnétique.

Dans les limites des déformations appliquées pendant nos expériences, l'effet décrit a un caractère élastique, ce qui résulte du rétablissement total du maximum immédiatement après l'annulation de la déformation statique (courbe b_0).

Le déplacement du maximum vers les contraintes plus grandes, comme suite de l'accroissement de la déformation statique, peut être expliqué par l'immobilisation partielle des parois de Bloch et il faut appliquer des contraintes plus grandes pour obtenir des déplacements appréciables de ces parois.

La variation avec l'amplitude du f. i. à l'état saturé présente une ramification en éventail qui commence pour une certaine valeur de l'amplitude des oscillations, pour lesquelles les déformations semblent devenir plastiques. Avant ces premières déformations plastiques, Q^{-1}_{sat} est dû à un certain nombre de défauts, surtout aux dislocations préexistantes. Quand la déformation commence à devenir plastique, le nombre des dislocations augmente. Mais, même en cette situation, ces nouvelles dislocations ne sont pas entraînées par les petites amplitudes des oscillations, ce qui explique la superposition de toutes les courbes si l'amplitude reste faible. Nous considérons que la différence entre les courbes a_0 et b_0 est due à la même cause et dénote une interaction entre les dislocations et les parois de Bloch.

Nous remarquons aussi la coïncidence de l'amplitude qui, d'une part assure le maximum de Q^{-1}_{magn} de l'éprouvette non sollicitée et, d'autre part correspond au point de ramification des courbes de Q^{-1}_{sat}. Cette coïncidence nous laisse conclure, que l'entraînement des dislocations supplémentaires commence à la même amplitude, pour laquelle commence la saturation des domaines magnétiques.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) CH. BOULANGER, *Physica*, 15, 1949, p. 266.
(2) CH. BOULANGER, *Revue de Métallurgie*, 46, 1949, p. 321.
(3) A. VAN NESTE et A. DUBÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4024.
(4) A. VAN NESTE et A. DUBÉ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1732.
(5) B. F. ROTHENSTEIN, C. ANGHEL et M. LUPULESCU, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1766.
(6) C. SĂLCEANU, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1505.
(7) C. SĂLCEANU, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2571.
(8) O. F. ACZEL, *Analele Univ. Timişoara*, 7, 1969 (à paraître).
(9) B. SÉCRÉTAN, B. MARTINET et B. VITTOZ, *J. Math. Phys. appl.* (Z.A.M.P.), 13, 1962, p. 96.
(10) B. F. ROTHENSTEIN et O. F. ACZEL, *Phys. Stat. Sol.*, 33, 1969, p. K 125.
(11) A. VAN NESTE, *Thèse*, École des gradués de l'Université Laval, Québec, Canada, 1963.

(*Université de Timişoara,*
Faculté de Physique,
Timişoara,
République Socialiste de Roumanie.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire des modifications de mouvement entre 20 et 140°C du poly-α-méthylstyrolène en solution.* Note (*) de M. **Jean Charles Oudin**, Mmes **Claudine Noël** et **Nicole Platzer**, présentée par M. Georges Champetier.

Des études de résonance magnétique nucléaire de largeur des raies des divers protons du poly-α-méthylstyrolène ont montré que, dans le domaine 30-140°C, la brusque variation de mobilité des noyaux phényliques ne s'accompagnait que de déformations de faible amplitude de la chaîne principale au voisinage de sa position d'équilibre.

Dans un précédent Mémoire (1) nous avons décrit les mesures de résonance magnétique nucléaire qui nous ont permis de mettre en évidence, entre 0 et 50°C pour des solutions de différentes polyvinylpyridines, un accroissement brutal de la mobilité des noyaux pyridiniques. Un tel comportement ne serait pas spécifique des polyvinylpyridines mais se rencontrerait plus généralement dans le cas des polymères vinylaromatiques dont la conformation la plus stable en solution comprendrait des séquences organisées stabilisées par des forces intramoléculaires. C'est ainsi que plusieurs auteurs ont observé pour des solutions de polystyrolène [(2), (3)] et de polyvinylnaphtalène (4) une modification rapide de l'amplitude des mouvements des noyaux aromatiques. Ces résultats nous ont conduits à penser que ce phénomène devait s'accompagner, soit du passage d'une conformation stable de la chaîne principale à une autre conformation d'énergie voisine, soit d'une déformation de moindre importance s'il n'existe qu'une forme stable ou si la différence d'énergie entre deux conformations possibles est trop grande. Pour vérifier cette interprétation nous avons effectué entre 0 et 140°C des mesures de résonance magnétique nucléaire sur des solutions dans l'hexachlorobutadiène de trois échantillons de poly-α-méthylstyrolène. Ce polymère présente en effet l'avantage de permettre de suivre simultanément les mouvements de la chaîne principale par la mesure des largeurs de raie de résonance des protons méthyléniques et la mobilité des noyaux phényliques et des groupements méthyle.

Étude du mouvement des noyaux benzéniques. — Le massif de résonance des protons aromatiques se trouve entre $\tau = 3$ et $3{,}7.10^{-6}$. C'est un signal complexe qui ne permet pas une mesure directe de la largeur de raie étant donné le recouvrement partiel des bandes élémentaires. En effet, non seulement les protons résonnent à trois fréquences différentes suivant qu'ils appartiennent à des triades iso-, syndio- ou hétérotactiques (5) mais encore pour chacune de ces configurations les protons situés en ortho par rapport à la chaîne principale résonnent à une fréquence plus élevée que ceux qui sont situés en méta et para. Pour cette raison nous avons procédé à l'aide d'un déconvolueur « Du Pont de Nemours » 310, à la décom-

position du massif en six bandes élémentaires sachant que, pour une même configuration, les surfaces correspondant aux protons ortho d'une part et méta-para d'autre part doivent être dans le rapport de 2 à 3. L'exemple de déconvolution reproduit sur la figure 1 montre, et les mesures confirment cette remarque, que l'évolution de la largeur de raie à mi-hauteur avec

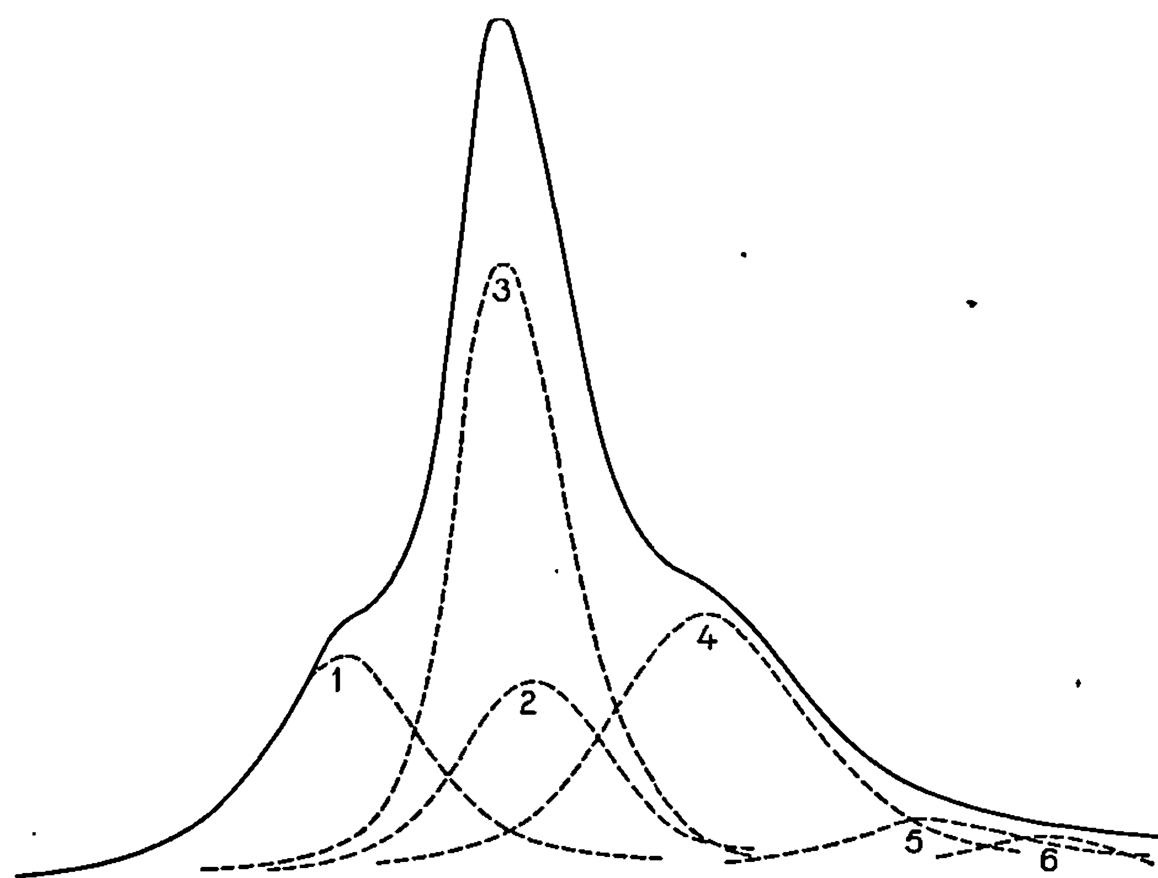


Fig. 1. — Décomposition du massif de résonance des protons aromatiques.

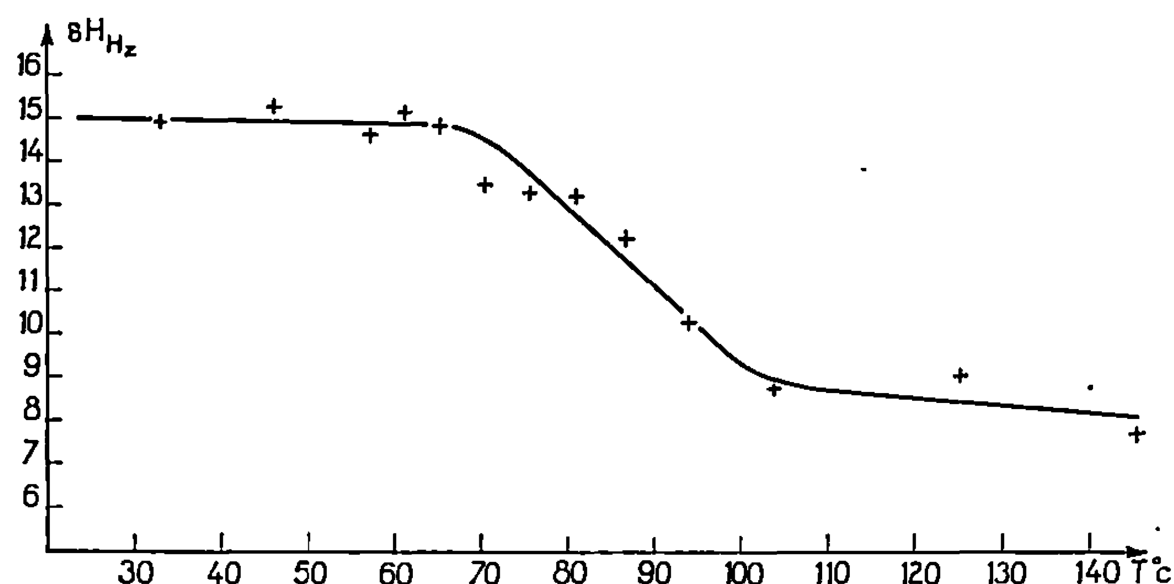


Fig. 2. — Variation de la largeur de raie à mi-hauteur du pic 1 du massif de résonance des protons aromatiques.

la température doit être suivie sur le pic 1 dont la partie gauche est confondue avec le spectre réel, ce qui élimine pratiquement les erreurs possibles lors de la déconvolution en bandes élémentaires. Les résultats représentés sur la figure 2 font apparaître une brusque diminution de la largeur de raie entre 70 et 100°C. Les mesures restant peu précises aux basses températures où le pic 1 s'élargit notablement, nous avons enregistré une deuxième série de spectres en utilisant comme solvant le sulfure de carbone qui donne une meilleure résolution. Les résultats sont identiques aux précédents.

ÉTUDE DU MOUVEMENT DES GROUPES « MÉTHYLE ». — Les spectres présentent entre $\tau = 9{,}2$ et 10.10^{-6} un massif sur lequel peuvent être distingués trois maximums qui correspondent à la résonance des protons méthyliques respectivement situés dans des triades iso-, hétéro- et syndiotactiques. Les auteurs attribuent généralement à la configuration syndiotactique le pic qui apparaît au champ le plus élevé [(5), (6), (7)]. C'est celui que nous avons choisi pour effectuer nos mesures car il présente l'avantage

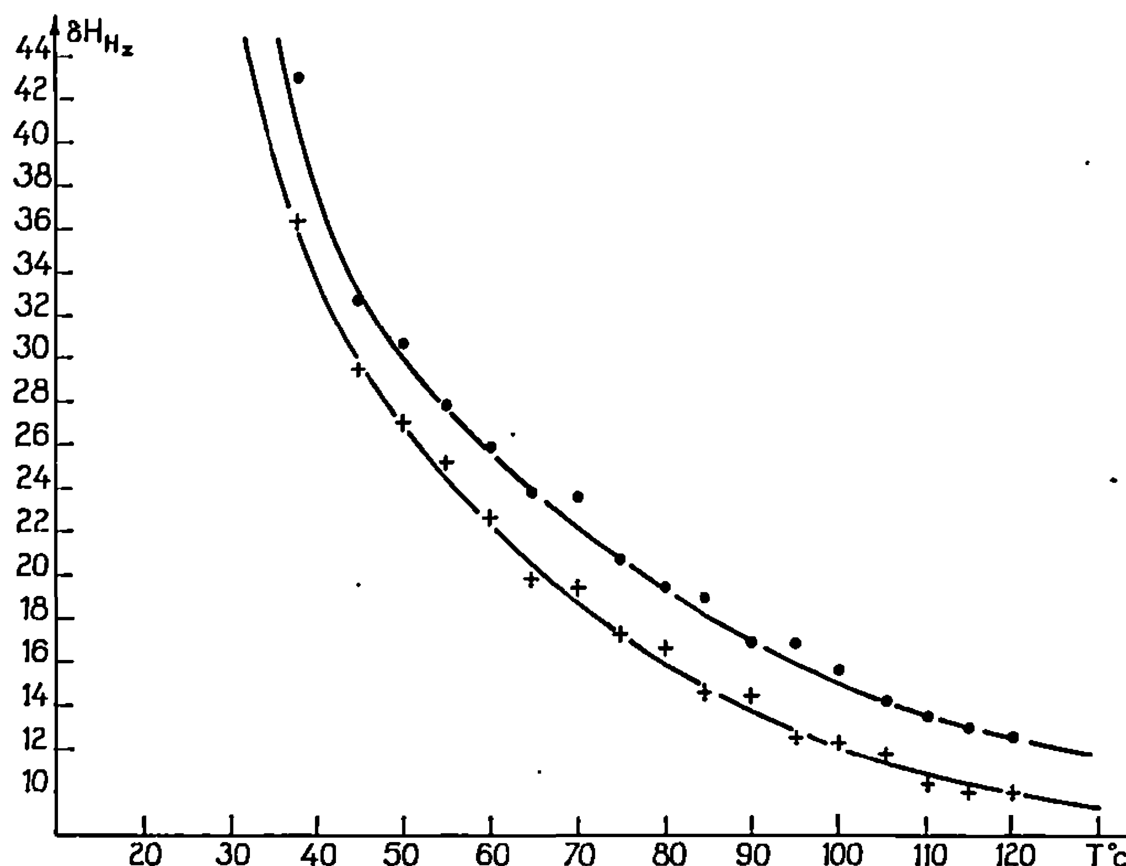


Fig. 3. — Mouvements des groupes méthyle et de la chaîne principale : Échantillon B_1.
+ —CH_3; o —CH_2—.

d'être le plus intense et d'avoir sa partie extrême ($\tau = 10.10^{-6}$) pratiquement pure et confondue avec le spectre réel permettant ainsi une décomposition simple. Nous constatons d'après les résultats représentés sur la figure 3 que la variation de la largeur de raie à mi-hauteur en fonction de la température est sensiblement hyperbolique. Néanmoins, pour l'échantillon A_1, il semble qu'il y ait une légère transition entre 60 et 85°C.

ÉTUDE DU MOUVEMENT DE LA CHAINE PRINCIPALE. — C'est l'étude des protons méthyléniques qui doit nous renseigner sur les mouvements de la chaîne principale. Malheureusement, le signal correspondant situé entre $\tau = 8$ et $8{,}5.10^{-6}$ est complexe. En effet, si l'on ne considère que les diades il résulterait de la superposition d'un singulet et d'un quadruplet suivant que les protons se trouvent dans une configuration syndiotactique ou isotactique. En fait, même cette interprétation est contestée (8). Pour simplifier les mesures nous avons donc sélectionné les échantillons A_1 et B_1 qui sont préférentiellement « syndiotactiques » et pour lesquels le massif se réduit par suite à un seul pic. Là encore, l'évolution de la largeur de raie à mi-hauteur avec la température paraît hyperbolique bien qu'une légère anomalie se retrouve entre 60 et 80°C pour l'échantillon A_1 (*fig.* 3).

Conclusion. — Nos résultats semblent montrer que dans le cas du poly-α-méthylstyrolène la modification brutale de l'amplitude du mouvement des noyaux phényliques ne paraît pas être associée à un changement conformationnel important de la chaîne principale. Une telle interprétation se trouve corroborée par les calculs d'énergie potentielle réalisés au laboratoire par S. Gorin [9]. Contrairement au cas du polystyrolène, dans le polymère étudié des différences d'énergie importantes (20 kcal) existent en effet entre les conformations les plus stables de la chaîne principale pour une même configuration. Une élévation de température se traduirait donc seulement sur la chaîne principale par des déformations au voisinage de la position d'équilibre, déformations permettant néanmoins une mobilité accrue des noyaux phényliques.

Précisions expérimentales. — Les échantillons utilisés dans ce travail ont été préparés par polymérisation cationique dans les conditions suivantes :

Échantillon.	Amorceur.	Température (°C).	Solvant.	$\bar{M}_n$.
A_1	$TiCl_4$	—72	CH_2Cl_2	15 000
A_2	$TiCl_4$	—30	CH_2Cl_2	1 900
B_1	BF_3OEt_2	—78	Toluène	505 000

Avant utilisation l'échantillon A_2 a été reprécipité deux fois dans le méthanol afin d'extraire les oligomères susceptibles de compliquer les spectres.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareil « Varian » A 60 pour des solutions à 10 % dans l'hexachlorobutadiène.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) C. Noël, N. Platzer, L. Monnerie et J. J. Basselier, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(2) K. J. Liu et R. Ullman, *Polymer*, 6, 1965, p. 100.

(3) G. Weill et R. Reeb, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 21.

(4) V. Ye Eskin et I. N. Serdyuk, *Vysokomol. soyed*, A 9, n° 11, 1967, p. 2431; Le Choslaw A. Utracki et R. Simha, *Die Makromol. Chem.*, 117, 1968, p. 94.

(5) Kermit, K. C. Ramey et G. L. Statton, *Die Makromol. Chem.*, 85, 1965, p. 287.

(6) S. Brownstein, S. Bywater et D. J. Worsfold, *Die Makromol. Chem.*, 48, 1961, p. 127.

(7) D. Braun, G. Heufer, U. Johnsen et K. Koibe, *Ber. bunsenges Physik. Chem.*, 68, 1964, p. 10.

(8) K. Fujii, D. J. Worsfold et S. Bywater, *Die Makromol. Chem.*, 117, 1968, p. 275.

(9) S. Gorin, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Décomposition thermique à l'air ambiant du tétrachlorure de zirconium.* Note (*) de M. **Bernard Beden** et Mme **Irène Guillaume**, présentée par M. Paul Laffitte.

Bien qu'utilisé industriellement, le tétrachlorure de zirconium est encore mal connu. En particulier sa décomposition thermique à l'air ambiant ne semble pas avoir été étudiée; il est vrai qu'il s'agit d'une réaction parasite dans la métallurgie du zirconium, et que les réactions indus-

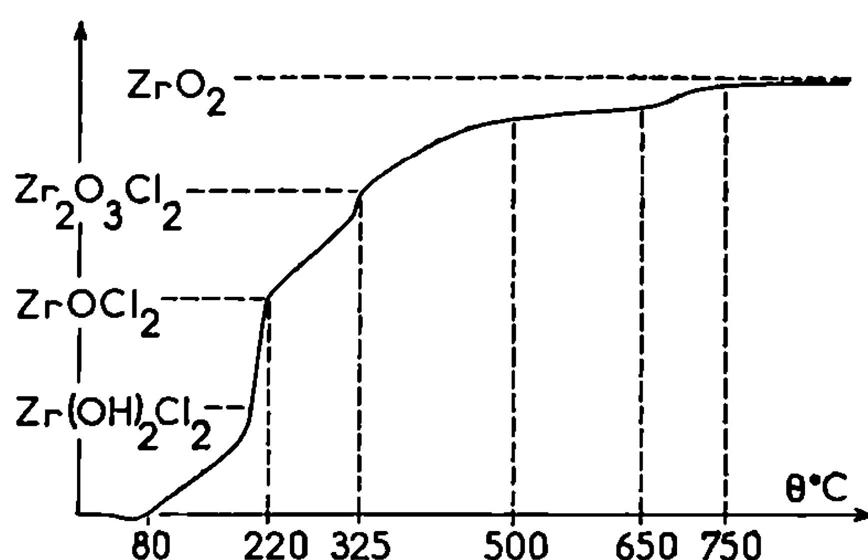


Fig. 1. — Décomposition thermique à l'air ambiant du tétrachlorure de zirconium.

trielles l'ignorent en procédant sous atmosphère inerte. Dans les brevets industriels Kroll ([1]), il est simplement indiqué que l'air agit probablement suivant la réaction



$$ZrCl_4 + O_2 \rightarrow ZrO_2 + 2Cl_2.$$

En utilisant une thermobalance Chevenard-Adamel, il nous a été facile de constater qu'il n'y avait nullement dégagement de chlore, et que, de plus, la décomposition thermique s'effectuait suivant plusieurs étapes, ne donnant pas lieu cependant à de véritables paliers (*fig.* 1). Le calcul montre que les accidents de la courbe thermogravimétrique correspondent globalement aux compositions



$$ZrCl_4 \xrightarrow{190^\circ C} ZrCl_4.ZrO_2.2H_2O \xrightarrow{220^\circ C} ZrCl_4.ZrO_2 \xrightarrow{325^\circ C} ZrCl_4.3ZrO_2 \xrightarrow{750^\circ C} ZrO_2$$

En l'absence de données complémentaires, il nous est impossible de préciser la forme même de ces sels. Remarquons simplement que $ZrCl_4.ZrO_2.2H_2O$ correspond stœchiométriquement à $ZrOCl_2.H_2O$ ou encore à $Zr(OH)_2Cl_2$, c'est-à-dire à des formes « oxychlorure monohydraté » ou « hydroxychlorure ».

Afin de choisir l'une ou l'autre forme nous avons, à chaque étape thermique, établi les spectres de diffraction des rayons X (méthode des poudres), et d'absorption infrarouge des composés correspondants.

A température ambiante, $ZrCl_4$ est monoclinique ([2]). Le diagramme X pris à 140°C (*fig.* 2) montre un bouleversement total de la structure primitive. Il n'y a pas superposition des spectres du tétrachlorure et de l'oxyde comme on l'observerait dans l'hypothèse du mélange $ZrCl_4 . ZrO_2 . 2 H_2O$ mais bien le spectre d'un composé défini, que nous n'avons pu résoudre cependant faute d'avoir obtenu un monocristal. A température plus élevée, les sels deviennent amorphes et les quelques

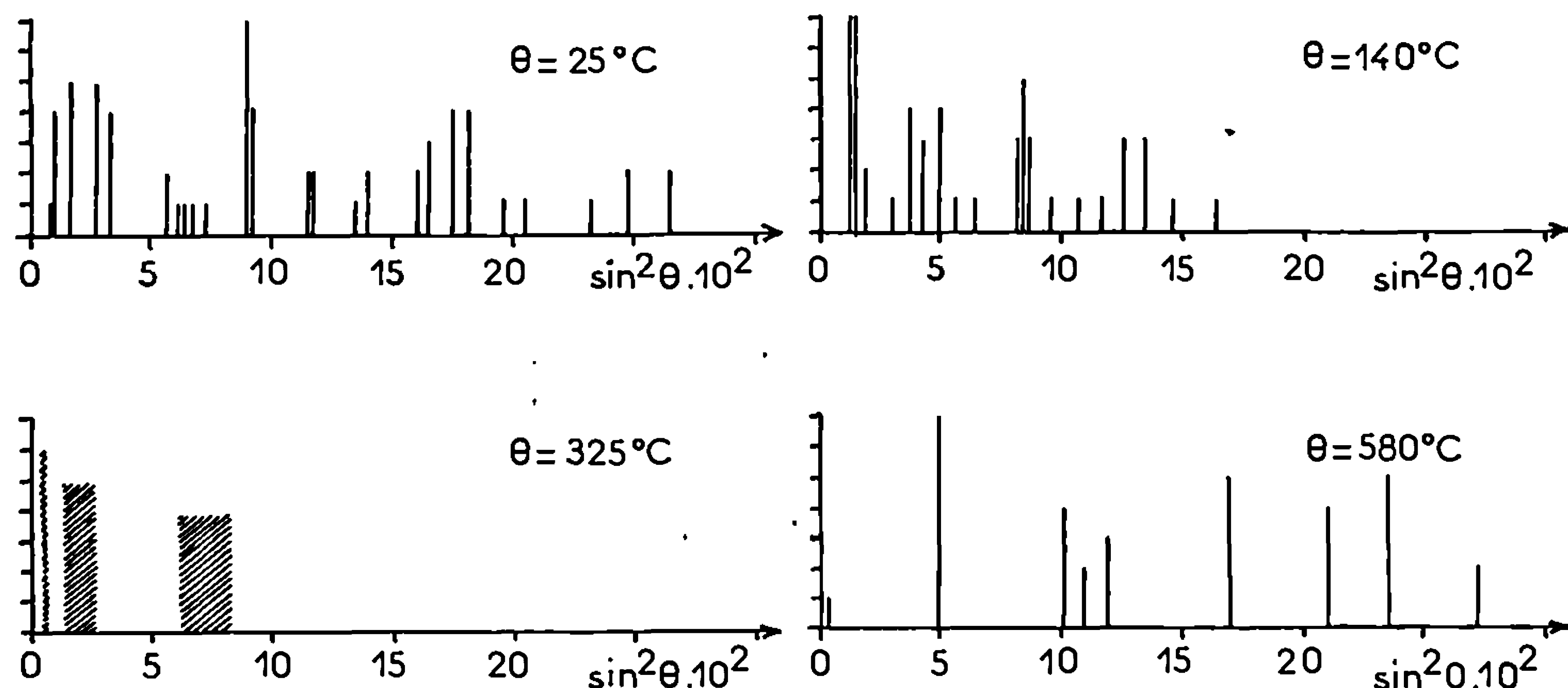
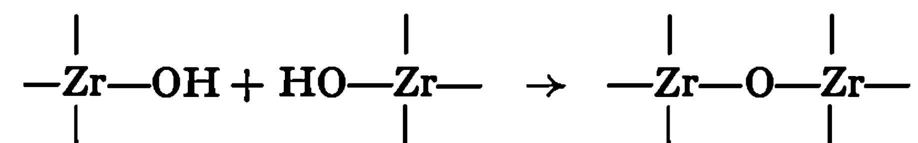


Fig. 2. — Diagrammes de poudre des sels intermédiaires lors de la décomposition thermique de $ZrCl_4$.

anneaux diffus du spectre ne permettent de tirer aucun renseignement. Il faut atteindre 580°C pour obtenir de nouveau un produit cristallisé parfaitement identifiable : il s'agit de zircone quadratique, variété qui passait jusqu'alors pour ne se former à cette température que dans le seul cas de l'oxydation du chlorure de zirconyle octohydraté $ZrOCl_2 . 8H_2O$. Est-ce un argument en faveur de la formation d'un oxychlorure lors de la décomposition du tétrachlorure ?

L'analyse infrarouge des gaz résultant de la décomposition thermique révèle un départ spontané de chlorure d'hydrogène dès la température ambiante. L'intensité du spectre montre que la pression partielle de HCl est forte et ne peut donc provenir d'acide libre existant dans le produit initial. La spectroscopie infrarouge permet également de suivre l'évolution du composé cristallin. Au cours de la montée de température, il y a fixation d'eau sur la molécule : c'est ce que révèle l'apparition au bout de quelques minutes d'une raie à 1595 cm^{-1} traduisant la déformation H—OH d'une molécule d'eau fortement liée ([3]). A 885 cm^{-1} se dessine également un profil qui se développe en se décalant vers 875 cm^{-1} au bout d'un quart d'heure environ. Sa situation permet de l'attribuer à Zr—OH plutôt qu'à Zr=O pour des raisons que nous avons déjà développées dans un travail antérieur ([4]). L'élévation de température

entraîne la disparition de cette absorption, ce qui permet d'imaginer le processus



processus qui est tout à fait général dans la chimie du zirconium. La nouvelle liaison Zr—O—Zr ainsi créée donne lieu [(5), (6)] à une absorption

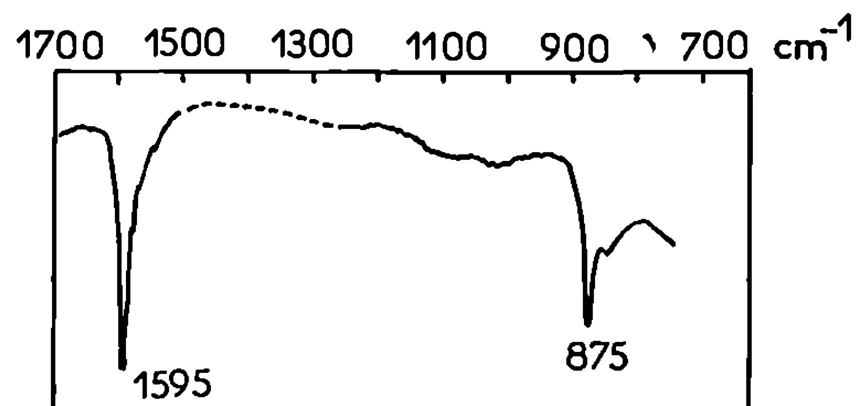


Fig. 3. — Spectre Infrarouge de l'hydroxychlorure $Zr(OH)_2Cl_2$.

située en dehors du champ exploré par l'appareil que nous utilisons.

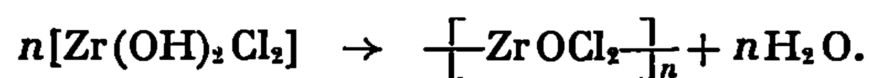
Enfin, le profil du spectre continue à évoluer au fur et à mesure que la température continue à monter et que le chlorure d'hydrogène se dégage, en tendant vers celui de l'oxyde ZrO_2.

Conclusions. — La décomposition thermique à l'air ambiant du tétrachlorure de zirconium conduit tout d'abord à la formation d'un sel cristallin de composition : $Zr(OH)_2Cl_2$,



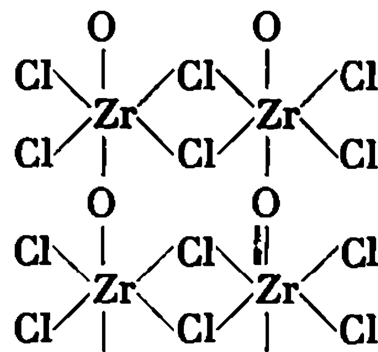
$$ZrCl_4 + 2H_2O \rightarrow Zr(OH)_2Cl_2 + 2HCl.$$

Lors de l'étape suivante, la disparition des liaisons Zr—OH au profit des liaisons Zr—O—Zr, fait envisager une structure polymère d'unités ($ZrOCl_2$) mais dépourvue de liaisons doubles Zr=O comme il en existait dans le $ZrOCl_2$ anhydre préparé par Dehnicke et Meyer (5) :

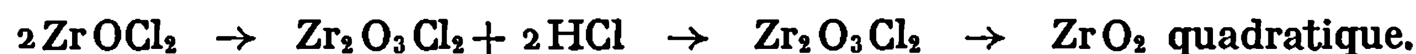


$$n[Zr(OH)_2Cl_2] \rightarrow [ZrOCl_2]_n + nH_2O.$$

Par analogie avec la structure du tétrachlorure telle qu'elle a été décrite par Weindlein (7), il n'est pas impossible que les unités Zr_2Cl_6 se conservent et soient simplement reliées par le pontage Zr—O—Zr.



Des exemples comparables ont déjà été décrits dans la chimie du zirconium (8).



Par la suite le nouveau départ de chlorure d'hydrogène provoque la « condensation » des molécules en donnant le sel $Zr_2O_3Cl_2$ déjà signalé de nombreuses fois sous forme hydratée (⁹) lequel même s'oxyderait en dioxyde quadratique ZrO_2

$$2\,ZrOCl_2 \rightarrow Zr_2O_3Cl_2 + 2\,HCl \rightarrow Zr_2O_3Cl_2 \rightarrow ZrO_2 \text{ quadratique.}$$

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(¹) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 2e éd., Masson et Cie, Paris, 9, p. 254-255.

(²) B. KREBS, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 8, nº 2, 1969, p. 146-147.

(³) J. DEABRIGES et R. ROHMER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1967, p. 1-4.

(⁴) B. BEDEN et I. GUILLAUME, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1629.

(⁵) K. DEHNICKE et K. U. MEYER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 331, 1964, p. 121-128.

(⁶) J. DEABRIGES, *Thèse d'État*, Strasbourg, avril 1969.

(⁷) J. WEIDLEIN, U. MULLER et K. DEHNICKE, *Spectrochim. Acta*, Part A, 24, nº 3, 1968, p. 253-258.

(⁸) L. M. ZAITSEV et V. N. KOZHENKOVA, *Zh. Neorg. Khim.*, 12, nº 1, 1967, p. 253-258.

(⁹) E. CHAUVENET, *Ann. Chim. Phys.*, 28, nº 8, 1913, p. 535.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie I,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage de la nitrocellulose et du nitrate de polyvinyle par polarographie oscillographique.* Note (*) de M. **Guy Poulain** et Mme **Michelle Vignaud**, transmise par M. Francis Perrin.

Dans un milieu diméthylsulfoxyde-nitrate de lithium, la nitrocellulose et le nitrate de polyvinyle peuvent être aisément dosés par polarographie oscillographique. Ces deux polymères présentent respectivement une vague de réduction à — 1,45 et — 1,80 V par rapport à une électrode à nappe de mercure.

Les techniques polarographiques classiques utilisées pour la réduction électrochimique de certains esters nitriques organiques se sont jusqu'à présent montrées inapplicables au dosage de la nitrocellulose et du nitrate de polyvinyle $\left(\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ \quad\quad | \\ \quad\quad ONO_2\end{array}\right)_n$.

L'utilisation de l'ammoniac liquide avec INH_4 comme support électrolytique [(1), (2)], ou mieux d'un complexe liquide jouant à la fois le rôle de solvant et de support, NH_3-NH_4SCN, avait permis à R. Curti et V. Riganti (3) d'obtenir la réduction polarographique de la nitrocellulose à faible taux d'azote (11 %).

Nous avons pu étendre cette technique au dosage de la nitrocellulose à 12,60 % d'azote, mais les difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre de cette méthode (nécessité de travailler à 0°C pour éviter la décomposition du solvant-support, obturation des capillaires, etc.) nous ont conduits à l'étude des milieux aprotiques anhydres.

Afin de nous affranchir des difficultés de reproductibilité (dues à l'irrégularité de la chute des gouttes vers les potentiels très électronégatifs) rencontrées en polarographie à tension sinusoïdale surimposée, nous avons utilisé un polarographe oscillographique (« Southern Analytical — Davis » A 1660). Le balayage très rapide du potentiel, d'une amplitude de 500 mV en 2 s, s'effectue sur une partie seulement de la durée de vie d'une goutte.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence la réduction électrochimique, sur électrode à goutte de mercure, de la nitrocellulose à 12,6 % d'azote et du nitrate de polyvinyle en solution dans le diméthylsulfoxyde ($\varepsilon = 48,9$ à 20°C, et bon solvant de ces deux polymères) contenant 0,1 % d'eau et en présence de nitrate de lithium (0,5 mole-l) comme électrolyte indifférent. Les caractéristiques des oscillogrammes optimaux sont les suivantes :

— pour la nitrocellulose, on obtient une vague présentant un maximum très net pour un balayage compris entre —1,10 et —1,60 V. Le sommet de celle-ci se trouve alors à —1,45 V (*fig.* 1) et la hauteur *h* est proportionnelle à la concentration du composé étudié dans la solution polarographiée;

— pour le nitrate de polyvinyle, la première vague de réduction ne présente qu'un palier horizontal en fin de balayage de potentiel entre —1,40 et —1,90 V (*fig.* 2). Ce palier (débutant vers —1,80 V) est toutefois suffisamment net pour permettre des mesures quantitatives. Comme pour la nitrocellulose, la hauteur *h* est proportionnelle à la concentration en dérivé réductible.

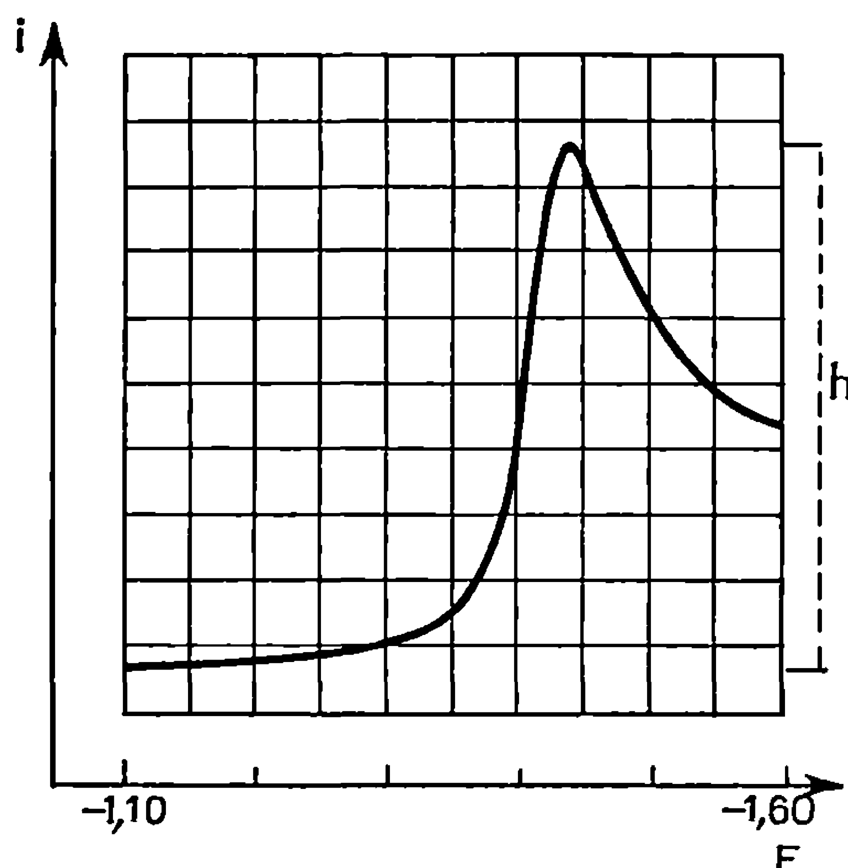


Fig. 1. — Nitrocellulose.

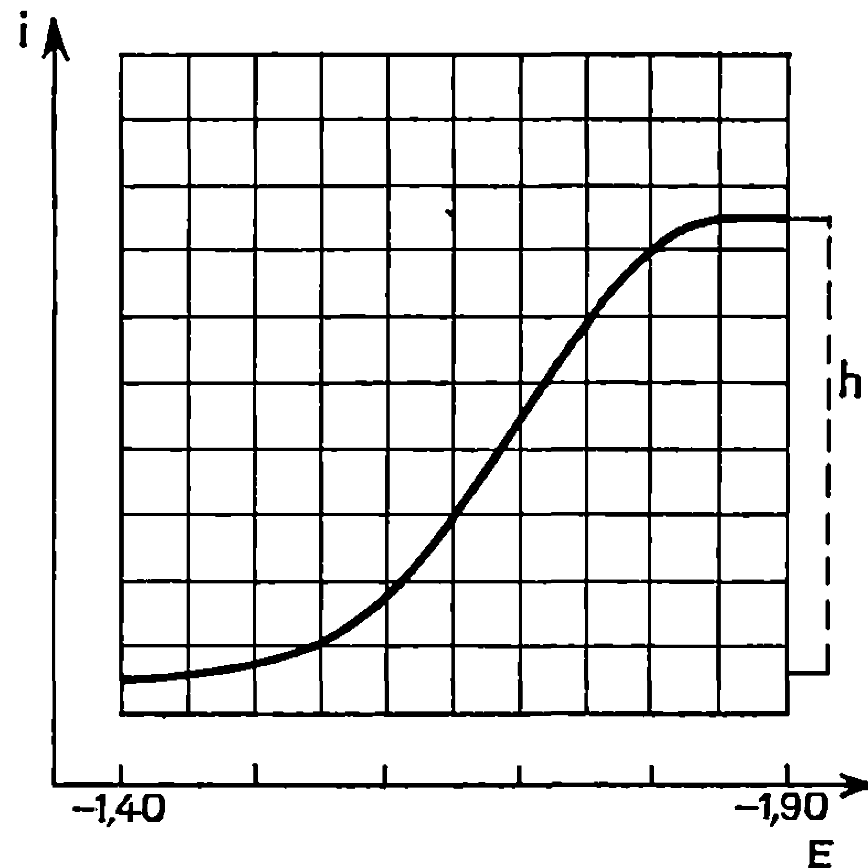


Fig. 2. — Nitrate de polyvinyle.

La bonne reproductibilité des mesures (± 2 %) nous permet de proposer une nouvelle méthode de dosage particulièrement simple et précise de ces deux polymères.

Les courbes d'étalonnage, $h = f$ (concentration de la solution polarographiée), nécessaires à la réalisation de ces dosages sont linéaires jusqu'à 1.10^{-3} g.ml pour la nitrocellulose, et 5.10^{-3} g.ml pour le nitrate de polyvinyle.

Cette technique se prête bien aux dosages en série. Toutefois, il est prudent de vérifier quotidiennement la courbe d'étalonnage. L'influence néfaste de certains composés se réduisant à un potentiel voisin de celui des deux polymères, peut dans certains cas être éliminée en travaillant en polarographie soustractive à double cellule.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) H. A. Laitinen et C. J. Nyman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2241.
(2) A. D. Mc Elroy et H. A. Laitinen, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 564.
(3) R. Curti et V. Riganti, *Rassegna Chimica*, n° 4, 1964, p. 175.

(*C. E. A., Établissement T*,
B. P. n° 7,
93 - *Sevran*,
Seine-Saint-Denis.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Études électrochimiques dans l'eutectique* $NaNO_3$-KNO_3 *fondu*. Note (*) de MM. **Gabriel Tridot, Guy Nowogroki, Jacques Nicole, Michel Wozniak** et **Joël Canonne**, présentée par M. Georges Champetier.

Différents ions dissous dans l'eutectique $NaNO_3$-KNO_3 fondu à 240°C sont étudiés par polarographie et par potentiométrie. La validité de l'électrode à goutte de mercure est vérifiée à cette température. Les potentiels de demi-vague de réduction, par rapport au système Ag/Ag (I), sont : Ni^{2+} — 0,485 V, Cd^{2+} — 0,565 V, Pb^{2+} — 0,560 V, Tl^{+} — 0,732 V, Zn^{2+} — 0,820 V, Mg^{2+} — 1,020 V. Une étude potentiométrique met en évidence l'ion tétrachromate $Cr_4O_{13}^{=}$.

La composition du solvant fondu correspond à l'eutectique des nitrates alcalins KNO_3 et $NaNO_3$, en proportions équimoléculaires, de point de fusion 218°C ([1]). L'étude est faite à la température de 240°C.

Le tracé des courbes intensité-potentiel est effectué à l'électrode à goutte de mercure et à l'électrode vibrante de platine. Les potentiels sont mesurés par rapport au système Ag/Ag (I) servant de référence.

Le domaine électroactif disponible à l'électrode à goutte de mercure est d'environ 1,4 V (*fig.* 1, 1). Les limites du solvant proviennent de la réduction de l'ion nitrate :



$$NO_3^- + 2e \rightarrow NO_2^- + O^= \quad (^2)$$

vers — 1,3 V et de l'oxydation du mercure : $Hg \rightarrow Hg^+ + e^-$ vers + 0,2 V.

Pour l'électrode de platine le domaine électroactif est de 2 V (*fig.* 2, 1). Le pic d'intensité non reproductible entre — 1,5 et — 1,8 V serait dû à l'inhibition de la réduction de l'ion nitrate par la précipitation d'une couche de Na_2O sur la surface de l'électrode ([2]). La réduction finale à — 3,3 V est celle des métaux alcalins contenus dans le bain fondu. La vague anodique à — 1,2 V provient de l'oxydation du platine.

Des vagues de réduction de quelques cations métalliques à l'électrode à goutte de mercure (*fig.* 1) sont bien définies et reproductibles. La loi d'Ilkovic $i_D = kC$ et l'équation des vagues polarographiques de réduction

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{\alpha n F} \text{Log} \frac{i_D - i}{i}$$

sont vérifiées pour des concentrations n'excédant pas 5.10^{-3} M/L, ce qui montre la validité de l'électrode à goutte de mercure à la température de 240°C.

Les valeurs des potentiels de demi-vague cathodique $E_{1/2}$ et du coefficient de transfert α sont reportées dans le tableau.

TABLEAU.

	Ni^{2+}.	Cd^{2+}.	Pb^{2+}.	Tl^{+}.	Zn^{2+}.	Mg^{2+}.	Ca^{2+}.
$E_{1/2}$(V)......	—0,485	—0,565	—0,560	—0,732	—0,820	—1,020	—1,3
α...........	0,80	1	0,85	1	0,80	0,93	–

La précision sur $E_{1/2}$ est d'environ 0,005 V.

L'utilisation d'une électrode à goutte de mercure d'amalgame de cadmium permet de calculer le potentiel de demi-vague anodique de cadmium, $E'_{1/2} = 0{,}555$ V, et le coefficient de transfert, $\beta = 1$. Le système Cd/Cd^{2+} est donc rapide et son potentiel normal est $E_0 = -0{,}560$ V.

Les cations : Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} et Co^{2+} précipitent à l'état d'oxydes.

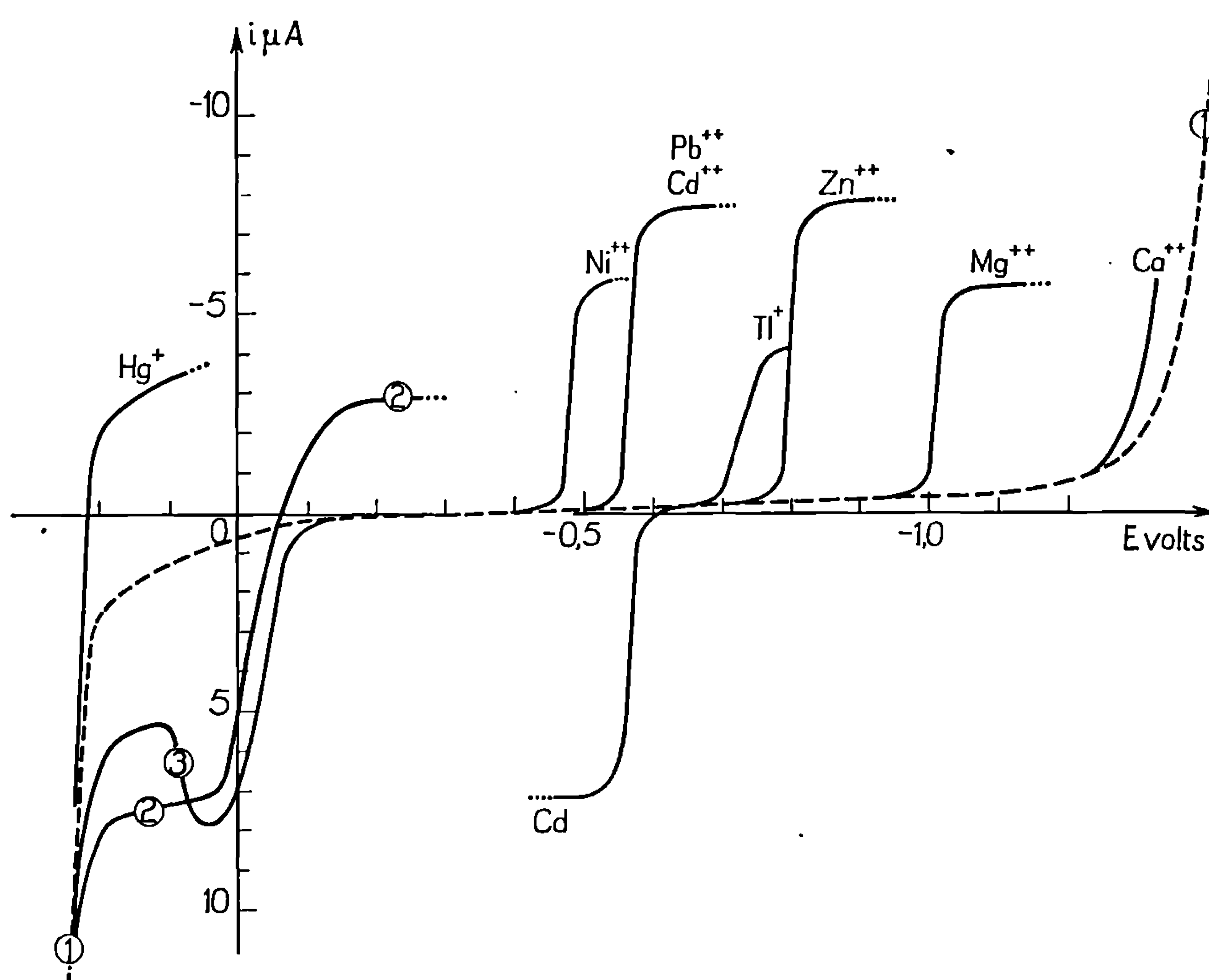
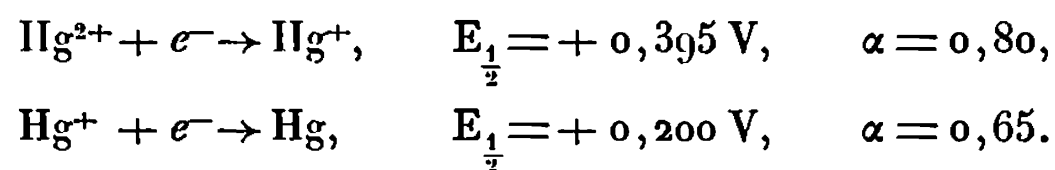


Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel à l'électrode à goutte de mercure. Concentration de la forme électroactive $= 10^{-3}$ mole/l.

1. Courant résiduel;
2. Réaction $2\,Hg + Cr_2O_7^{=} \rightleftharpoons Hg_2Cr_2O_7 + 2\,e$;
3. Réaction $2\,Hg + CrO_4^{=} \rightarrow \underline{Hg_2CrO_4}\downarrow + 2\,e$.

A l'électrode de platine vibrante la réduction de l'ion mercurique montre deux étapes (*fig.* 2, 2) correspondant aux réactions



$$Hg^{2+} + e^- \rightarrow Hg^+, \quad E_{\frac{1}{2}} = +0{,}395\ V, \quad \alpha = 0{,}80,$$

$$Hg^+ + e^- \rightarrow Hg, \quad E_{\frac{1}{2}} = +0{,}200\ V, \quad \alpha = 0{,}65.$$

Lors de la réduction de l'ion Ag^+, l'électrode de platine se recouvre très rapidement d'argent métallique si bien que la courbe obtenue (*fig.* 2, 3) est une courbe intensité-potentiel à une électrode d'argent.

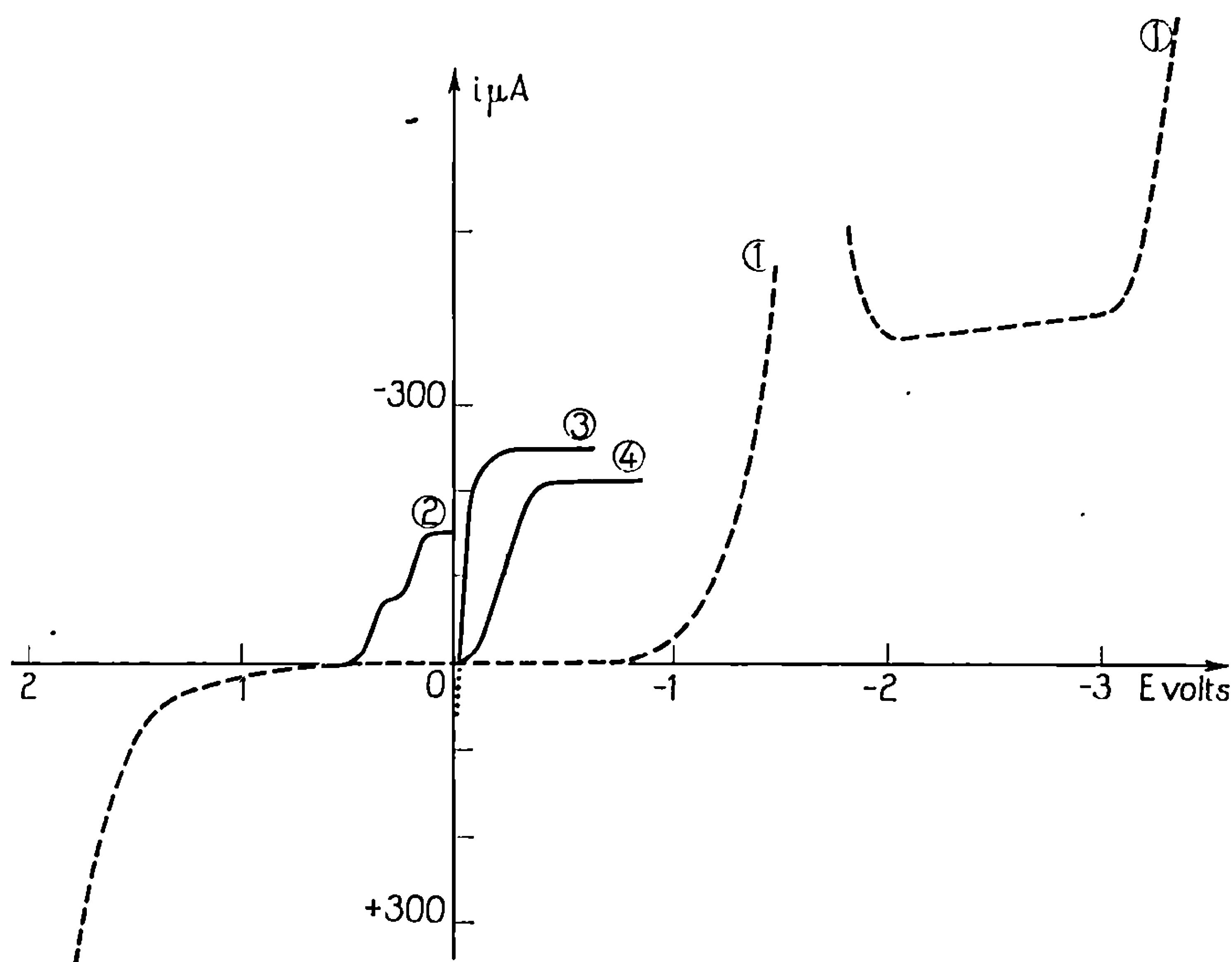


Fig. 2. — Courbes intensité-potentiel à l'électrode vibrante de platine.
1. Courant résiduel;
2. Réduction de Hg^{2+} ($i \times 30$);
3. Réduction de Ag^{+} ($i \times 30$);
4. Réduction de $Cr_2O_7^{=}$ ($i \times 30$).

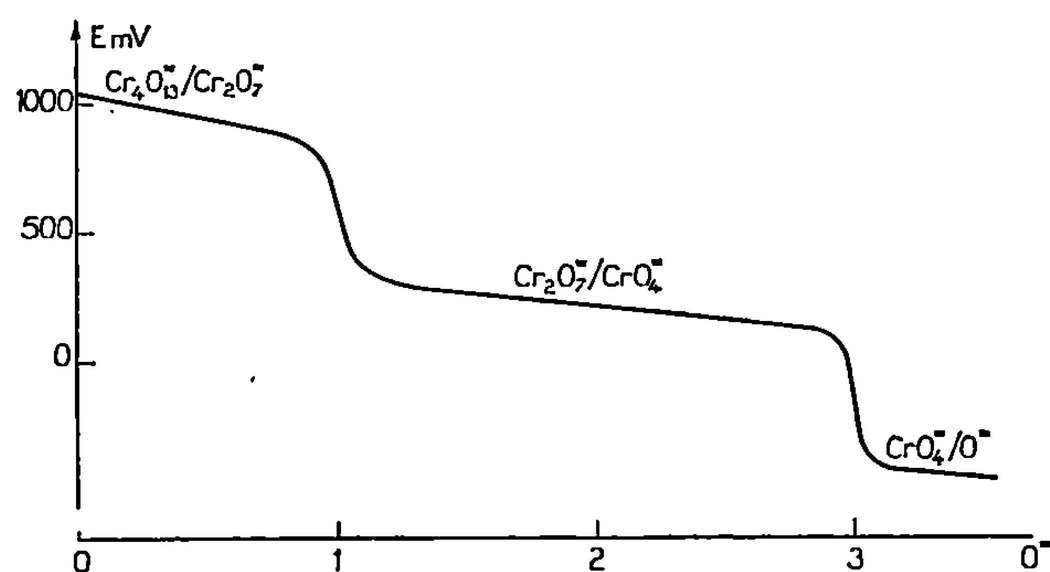
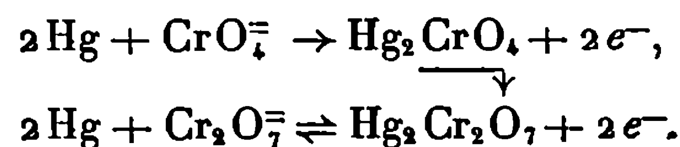


Fig. 3.

L'ion dichromate donne une vague de réduction à l'électrode à goutte de mercure (*fig.* 1, 2) et à l'électrode de platine (*fig.* 2, 4) le potentiel de demi-vague est de 0,17 V. L'ion chromate ne donne aucune vague de réduction.

A l'électrode à goutte de mercure les ions chromate et dichromate montrent des vagues d'oxydation (*fig.* 1, 3 et 1, 2) à un potentiel de 0,02 V suivant les réactions



$$2\,Hg + CrO_4^{=} \rightarrow \underline{Hg_2CrO_4} + 2e^-,$$

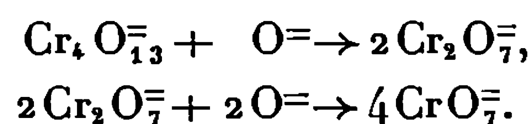
$$2\,Hg + Cr_2O_7^{=} \rightleftharpoons Hg_2Cr_2O_7 + 2e^-.$$

La vague du chromate est déformée par un maximum; c'est le seul cas où un tel maximum s'est manifesté aux concentrations étudiées.

Beaucoup d'autres ions oxygénés sont stables mais peu solubles dans le milieu fondu tels que les vanadates, molybdates, tungstates, etc.

Les oxydes CrO_3, WO_3, V_2O_5, MoO_3 se dissolvent dans l'eutectique en donnant les oxyanions correspondants au détriment des ions nitrates de l'eutectique : $NO_3^- \rightarrow NO_2^+ + O^=$.

L'addition de potasse, c'est-à-dire de particules $O^=$ fournies par la réaction $2KOH \rightarrow 2K^+ + O^= + H_2O$, suivie par potentiométrie, montre que le trioxyde de chrome CrO_3 se dissout à l'état d'ion tétrachromate $Cr_4O_{13}^=$. La courbe $E = f(O^=$ ajouté) (*fig.* 3) présente deux sauts de potentiel correspondants aux réactions suivantes :



$$Cr_4O_{13}^= + O^= \rightarrow 2Cr_2O_7^=,$$
$$2Cr_2O_7^= + 2O^= \rightarrow 4CrO_7^=.$$

Le permanganate de potassium dissous dans le mélange fondu donne une coloration violette mais se décompose partiellement. L'addition de potasse fait virer la coloration au vert. Une étude potentiométrique montre un saut de potentiel pour un rapport $KMnO_4/KOH$ sensiblement égal à 1 correspondant à la réaction : $2MnO_4^- + O^= \rightarrow 2MnO_4^= + 1/2\ O_2$. Le manganate obtenu est très stable dans notre milieu. Un gros excès de potasse, faisant virer la coloration au bleu, semble donner l'hypomanganate MnO_4^{3-}.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) BRISCOE et MAGDIN, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 1608.
(2) SWOFFORD et LAITINEN, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 814.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40, 59-*Annappes, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réactivité des carbones. Oxyréactivité du charbon de bois.* Note (*) de Mlle **Michèle François**, MM. **Yves Grillet** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié, par thermogravimétrie et gazométrie, la cinétique d'oxydation par l'oxygène d'un charbon de bois industriel obtenu à 650°C et carbonisé 6 h à 1000°C sous vide. Sa texture ultramicroporeuse (la plupart des pores sont ouverts et ont des diamètres inférieurs à 10 Å) explique son comportement qui diffère de ceux des cokes prégraphitiques examinés jusqu'ici.

Parallèlement aux recherches poursuivies sur les carbones prégraphitiques très microporeux [1], nous avons examiné un charbon de bois industriel obtenu dans un four continu à environ 650°C et utilisé, à cause de sa grande réactivité, dans diverses réductions.

Nous avons suivi, par thermogravimétrie et gazométrie, l'évolution de l'oxyréactivité des produits préalablement soumis à des carbonisations de 2 et 6 h, opérées au laboratoire à 1000°C sous vide (10^{-4} mm de mercure) : C. B. 2 h-1000 et C. B. 6 h-1000, en fonction du taux d'avancement de la réaction U_{CO+CO_2}, déterminé à partir de la quantité de carbone gazéifié en CO et CO_2.

De même que pour les semi-cokes [1], la gazéification du charbon de bois s'accompagne d'une importante chimisorption d'oxygène qui a lieu non seulement durant les premières minutes de l'oxydation, alors que la masse apparente de l'échantillon augmente, mais qui se poursuit aussi pendant toute la durée de la réaction.

Les résultats reportés sur la figure 1, conduisent aux constatations suivantes :

1° Comme on pouvait le prévoir, les carbones obtenus à partir des charbons de bois sont beaucoup plus réactifs que les cokes puisque gazéifiés à 355°C, ils ont des réactivités comparables aux autres carbones gazéifiés à 500°C.

2° La valeur moyenne de la réactivité diminue lorsqu'on augmente la durée de traitement thermique. Celui-ci a donc une très grande importance sur la réactivité, comme cela a déjà été signalé pour d'autres carbones [7].

3° Les courbes $R = f(U)$ décroissent rapidement dès le début de la gazéification, ce qui indique que ces carbones présentent une importante microporosité ouverte [5], laquelle entraîne une gazéification intragranulaire du carbone en régime de diffusion.

La réactivité du C. B. 6 h-1000 est indépendante de la granulométrie des échantillons gazéifiés et il est donc normal, qu'à U_{CO+CO_2} constant, les surfaces développées relatives aux échantillons de ce carbone (déterminées par adsorption d'azote à 77°K) soient les mêmes quelles que soient

les tranches granulométriques étudiées. Kipling ([8]) avait d'ailleurs signalé que la surface d'un carbone actif est si grande qu'elle est indépendante de la granulation et les dimensions des pores si faibles que la diffusion y est très lente.

Le carbone C. B. 6 h-1000 est effectivement caractérisé par une très grande microposorité puisque pour $U_{CO+CO_2} = 50\ \%$, les 3/4 de la surface développée sont encore constitués par l'aire des pores de diamètre inférieur à 10 Å.

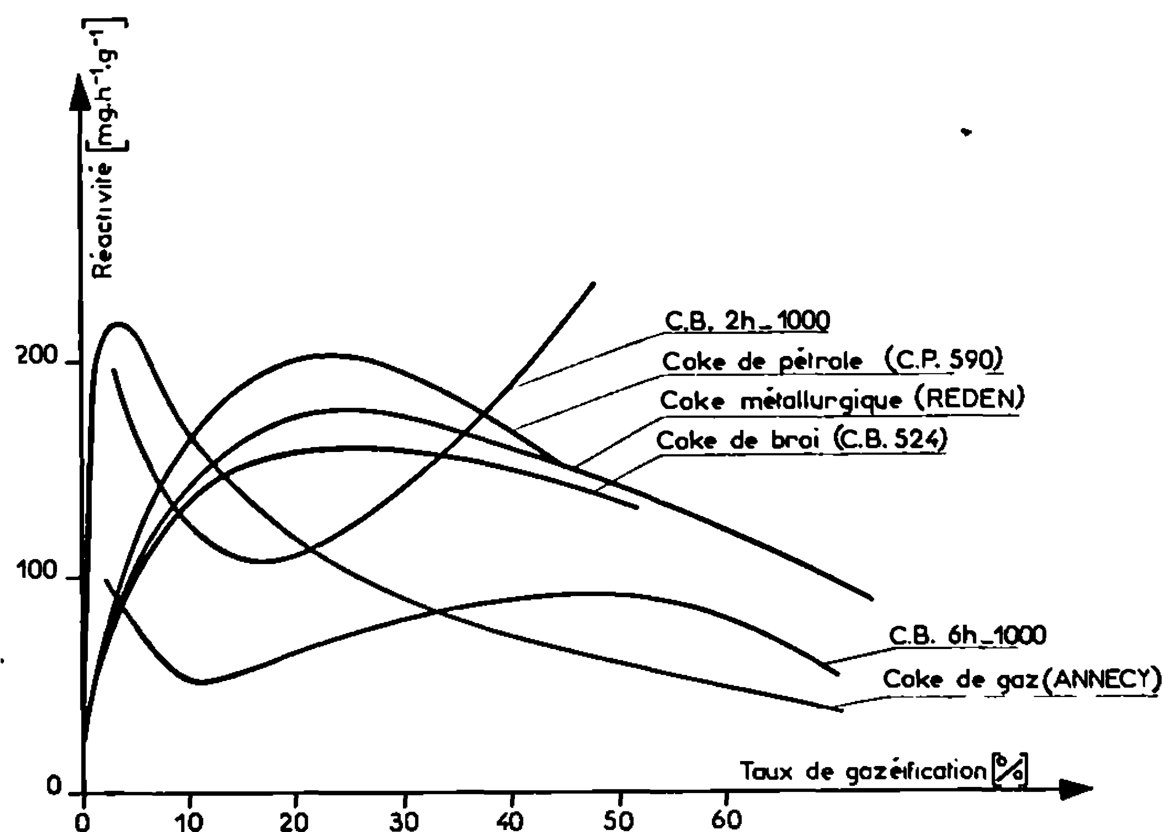


Fig. 1. — Variations, en fonction du taux de gazéification, de l'oxyréactivité des échantillons :
— de C. B. 2 h-1000 et C.B. 6 h-1000 gazéifiés à 355°C par l'oxygène;
— de divers carbones prégraphitiques préparés entre 1000 et 1350°C et gazéifiés à 500°C par l'oxygène.

La nature microporeuse du C. B. 6 h-1000 s'oppose, même à basse température, à toute gazéification en régime chimique, et en accord avec ce fait, on constate que ce carbone ne présente pas de « mémoire » vis-à-vis de la température d'oxydation ([6]). Sa texture microporeuse initiale a le même développement quelles que soient la température d'oxydation et la pression partielle d'oxygène utilisée pour la gazéification.

L'énergie apparente d'activation E_a est constante au cours de la réaction et égale à 30 kcal-mole^{-1}, ce qui d'après Thiele et Wheeler ([9]), correspondrait en régime chimique à la valeur $E_c = 2E_a = 60$ kcal.mole^{-1}.

La faible valeur du rapport CO/CO_2 (voisin de 0,2-0,3) résulte de l'action catalytique des impuretés minérales et du rôle éventuel, de promoteur de catalyse, de l'eau présente dans l'oxygène (teneur inférieure à 100.10^{-6}). L'ordre apparent est, en moyenne, égal à 0,85 ce qui confirme bien que la gazéification du C. B. 6h-1000 s'effectue en régime de diffusion.

Un dégazage initial dans l'azote, d'une demi-heure à 900°C, modifie totalement la forme des courbes de réactivité (*fig.* 2). Ces variations

s'expliquent par l'activation de certains atomes de carbone ([2]), mais surtout par l'accroissement de la surface réagissante du C. B. 6 h-1000. Les courbes $S = f(U)$ correspondantes indiquent toutefois l'inverse, si l'on adopte les valeurs des surfaces développées déterminées par adsorption d'azote à 77°K ou de CO_2 à 193°K qui, dans le cas d'un tel charbon, sont contestables et sans rapport avec les surfaces actives. Pour pallier cet inconvénient, il convient de déterminer les isothermes d'adsorption de CO_2 à températures plus élevées : 273 et 293°K et de calculer les valeurs des surfaces corres-

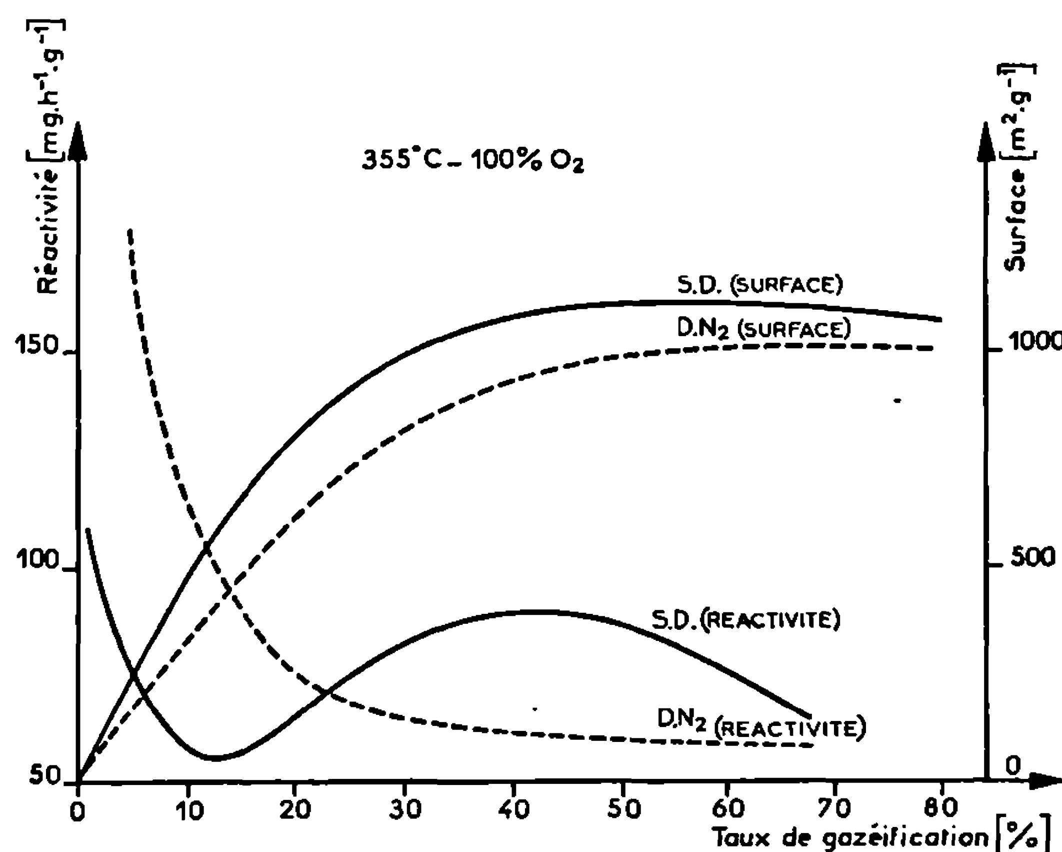


Fig. 2. — Variations de l'oxyréactivité et des surfaces développées du charbon de bois C.B. 6 h-1000 en fonction du taux de gazéification.
Courbes SD : Échantillons gazéifiés directement par l'oxygène à 355°C.
Courbes DN_2 : Échantillons gazéifiés par l'oxygène à 355°C après dégazage de 30 mn à 900°C dans l'azote.

pondantes en appliquant la théorie de Dubinin ([3]). Les résultats ci-dessus indiquent que, pour U_{CO+CO_2}, on a

$$S_{DN_2} > S_{SD},$$

avec :

S_{DN_2} : Surface développée du C. B. 6 h-1000, gazéifié à 355°C par l'oxygène jusqu'à U_{CO+CO_2} après dégazage de 30 mn dans l'azote;

S_{SD} : Surface développée du C. B. 6 h-1000, gazéifié à 355°C, directement par l'oxygène jusqu'à U_{CO+CO_2}.

Adsorption de CO_2 à 273°K,	$U_{CO+CO_2} = 30\,\%$,	$S_{SD} = 680\ m^2.g^{-1}$,	$S_{DN_2} = 920\ m^2.g^{-1}$;
	$U_{CO+CO_2} = 40\,\%$,	$S_{SD} = 790\ m^2.g^{-1}$,	$S_{DN_2} = 970\ m^2.g^{-1}$;
	$U_{CO+CO_2} = 50\,\%$,	$S_{SD} = 850\ m^2.g^{-1}$,	$S_{DN_2} = 1030\ m^2.g^{-1}$.

Comme nous l'avions déjà observé pour un coke métallurgique très microporeux ([5]), un dégazage sous azote de 30 mn à 900°C [température inférieure à celle de carbonisation ou de traitement (H. T. T.) du charbon

de bois], modifie donc la texture de l'échantillon et, en conséquence, l'évolution de son oxyréactivité.

En résumé, le carbone C. B. 6 h -1000, obtenu par carbonisation d'un charbon de bois industriel à 1000°C sous vide, pendant 6 h, est caractérisé par une texture ultramicroporeuse, constituée par des pores dont la plupart sont ouverts et présentent des diamètres inférieurs à 10 Å. Cette « ultramicroporosité » explique le comportement particulier de ce carbone en oxyréactivité.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) M. BASTICK et M. FENAL, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1966, p. 2460.
(2) L. BONNETAIN et G. HOYNANT, *Les carbones*, II, Masson, Paris, 1965, p. 277.
(3) M. M. DUBININ, *Chemistry and Physics of carbon*, 51, Ed. P. L. Walker Jr, New York, 1966.
(4) Y. GRILLET, *Thèse Docteur ès sciences*, Orsay, 1969.
(5) Y. GRILLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1822.
(6) Y. GRILLET et H. GUÉRIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 125.
(7) H. GUÉRIN et M. BASTICK, *Les carbones*, II, Masson, Paris, 1965, p. 386.
(8) J. J. KIPLING, *Quarterly Rev.*, 1956, p. 1.
(9) THIELE et WHEELER, *Advances in Catalysis*, 1951, p. 249.

*(Laboratoire de Chimie des Gaz
et des Combustibles,
Faculté des Sciences,
91-Orsay, Essonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibres divariants entre la vapeur d'eau et les sels hydratés solides. Application au sulfate de calcium.* Note (*) de MM. **Michel Soustelle**, **Jean-Jacques Gardet** et **Bernard Guilhot**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux modèles thermodynamiques sont proposés pour les équilibres divariants entre la vapeur d'eau et un hydrate salin. Dans le premier, la phase solide est une solution d'insertion de l'eau dans le sel; dans le deuxième, c'est une solution de substitution d'une forme du sel dans une autre plus hydratée. Le sulfate de calcium « anhydre soluble » conduit à un modèle du premier type.

L'équilibre entre un hydrate salin S, $n H_2O$ (n entier ou fractionnaire, positif ou nul) et la vapeur d'eau est en général monovariant et s'écrit ([1]) :



$$\langle S, (n+p) H_2O \rangle_1 \rightleftharpoons p[H_2O] + \langle S, n H_2O \rangle_2.$$

Cependant on peut envisager des cas où la variance est nulle ou égale à 2. Un certain nombre d'exemples de ce dernier type sont d'ailleurs connus ([2]). La modification de la variance est due à un état thermodynamique différent. Si on considère, pour simplifier, qu'une solution solide contient au plus deux constituants, le tableau donne les modèles thermodynamiques compatibles avec les variances 2, 1 et 0. En désignant par φ_s le nombre de phases solides du système à l'équiblibre, la variance sera $v = 3 - \varphi_s$.

TABLEAU.

φ_s.	v.	N° du modèle.	Formulation du modèle.
1...	2	1	$\langle\langle S, n H_2O \rangle\rangle_1 + \langle\langle H_2O \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons [H_2O] + \langle\langle S, n H_2O \rangle\rangle_1$
		2	$\langle\langle S, (n+p) H_2O \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons p[H_2O] + \langle\langle S, n H_2O \rangle\rangle_1$
2...	1	3	$\langle\langle S, n H_2O \rangle\rangle_1 + \langle\langle H_2O \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons [H_2O] + \langle S, n H_2O \rangle_2$
		4	$\langle\langle S, (n+p) H_2O \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons p\langle\langle H_2O \rangle\rangle_1 + \langle S, n H_2O \rangle_2$; $\langle\langle H_2O \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons [H_2O]$
		5	$\langle S, (n+p) H_2O \rangle_1 \rightleftharpoons p[H_2O] + \langle S, n H_2O \rangle_2$
3...	0	6	$\langle S, (n+p) H_2O \rangle_1 \rightleftharpoons p\langle\langle H_2O \rangle\rangle_2 + \langle\langle S, n H_2O \rangle\rangle_2$; $\langle\langle H_2O \rangle\rangle_2 \rightleftharpoons [H_2O]$; $\langle\langle S, n H_2O \rangle\rangle_2 \rightleftharpoons \langle S, n H_2O \rangle_3$

Nous comparerons dans ce qui suit les modèles 1 et 2 compatibles avec la divariance du système. ε désignera la valeur, à l'équilibre, du rapport du nombre de moles d'eau en phase solide au nombre de moles de solide S. Il est évident que les deux modèles diffèrent par le fait qu'il n'existe qu'un seul hydrate défini dans le premier alors qu'il en existe deux dans le second. Le premier modèle conduit donc à un équilibre physique alors que le second est un équilibre chimique.

Considérons d'abord l'équilibre physique. En général, le groupement formulaire S, $n\,H_2O$ a des dimensions bien plus grandes que la molécule d'eau. Il est donc probable que l'eau sera en solution solide d'insertion dans l'hydrate. Donc au point de vue cristallographique, les molécules d'eau ne seront sans doute pas toutes équivalentes. Les molécules dissoutes pourront donc participer à la stabilisation de l'édifice cristallin. Les paramètres de la maille doivent subir de légères modifications. Une limite stérique pour ε pour exister lorsque toutes les interstices du réseau de dimensions suffisantes seront occupés.

Les fractions molaires x_1 et x_2 des deux constituants S, $n\,H_2O$ et H_2O seront à l'équilibre

$$x_1 = \frac{1}{1+\varepsilon-n} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{\varepsilon-n}{1+\varepsilon-n}.$$

La borne supérieure de x_2 étant égale à 1, il n'apparaît pas de limite « chimique » théorique pour ε. En désignant respectivement par P_s^0 et P_v^0 les tensions de vapeur saturante de la glace pure et de l'eau pure à la température de l'expérience, la loi d'action de masse donne

$$\frac{P}{\gamma_2 x_2} = P_s^0 = \frac{P(1+\varepsilon-n)}{\gamma_2(\varepsilon-n)}.$$

On doit d'attendre à une enthalpie de transformation voisine de celle qui accompagne la sublimation de la glace. Une limite expérimentale apparaît pour ε lorsque $P = P_v^0$,

$$\varepsilon_{\text{lim}} = n + \frac{P_v^0}{\gamma_2 P_s^0 - P_v^0}.$$

En conclusion, ce modèle présente les propriétés d'un équilibre physique (analogie avec une vaporisation : transformation immédiate et absence d'hystérèse).

Si on considère le deuxième modèle, les deux constituants de la solution ont des encombrements voisins. Il est donc probable qu'il s'agira d'une substitution de groupements S, $(n+p)\,H_2O$ par des groupements S, $n\,H_2O$. Au point de vue cristallographique, le domaine de bivariance, donc de solubilité ne pourra être étendu que si les deux hydrates définis purs cristallisent dans le même système avec des paramètres voisins. La déshydratation se traduira par une évolution continue de l'intensité de certaines raies de diffraction. La disparition de raies est peu probable. Comme les deux hydrates ont la même structure, les molécules d'eau pourront occuper dans le réseau des positions équivalentes, qu'elles appartiennent à l'un ou à l'autre solide. On ne peut plus alors envisager de stabilisation de l'édifice cristallin du composé le moins hydraté par l'eau fixée. Les

fractions molaires x_1 et x_2 des deux hydrates à $n+p$ et à n molécules d'eau seront

$$x_1 = \frac{\varepsilon - n}{p} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{p+n-\varepsilon}{p}.$$

La valeur de x_1 ne pouvant dépasser 1, il apparaît évidemment une limite de saturation chimique $\varepsilon_{\text{lim}} = n+p$. La loi d'action de masse s'écrit

$$K(T) = P^p \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{p+n-\varepsilon}{\varepsilon - n}.$$

Les deux hydrates ayant la même structure, la solution est très près de l'idéalité, donc γ_1 et γ_2 sont voisins de 1. La variation d'enthalpie est de l'ordre de grandeur de celles que l'on obtient au cours d'une déshydratation monovariante classique suivant le modèle 5.

En conclusion, ce modèle conduit à une transformation chimique vraisemblablement activée, donc l'équilibre ne sera pas atteint immédiatement et des phénomènes d'hystérésis plus ou moins marqués pourront apparaître.

Les considérations précédentes ont été appliquées à l'hydratation par la vapeur d'eau du sulfate de calcium « anhydre soluble ». On sait qu'il est très difficile d'obtenir ce corps exempt de traces d'eau ([3]). Cela nous a fait penser que la déshydratation n'était peut-être pas un équilibre monovariant classique. Une étude thermogravimétrique sous pression de vapeur d'eau pure contrôlée montre en effet que l'équilibre est divariant, qu'il est immédiat et qu'il n'apparaît pas d'hystérésis d'origine expérimentale si la variation de température ne dépasse pas 8°C/h. De plus, l'expérience montre ([4]) qu'une limite apparaît pour ε de l'ordre de 0,5 à 0,66. L'étude radiocristallographique indique que le solide cristallise dans le même système avec des paramètres peu différents pour $\varepsilon = 0{,}15$ et 0,50.

Envisageons d'abord l'application du deuxième modèle; il pourra se formuler :



$$\langle\langle CaSO_4, p\,H_2O \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons p[H_2O] + \langle\langle CaSO_4 \rangle\rangle_1 \quad (2).$$

La loi d'action de masse pour une solution idéale donne

$$K(T) = P^p \frac{p-\varepsilon}{\varepsilon} \qquad (\text{avec } p \text{ de l'ordre de } 0{,}5).$$

Pour une isotherme, si on calcule K(T) pour chaque couple de valeurs expérimentales (P, ε), il devrait exister une valeur de p telle que K(T) soit sensiblement constant. Nous avons effectué ce calcul sur ordinateur pour p compris entre 0,44 et 0,98, aucune solution satisfaisante n'est à retenir. Ce résultat nous conduit à rejeter le deuxième modèle.

En considérant le premier modèle, qui se formulera suivant (1) :



$$\langle\langle CaSO_4 \rangle\rangle_1 + \langle\langle H_2O \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons [H_2O] + \langle\langle CaSO_4 \rangle\rangle_1 \quad (1),$$

l'étude thermogravimétrique montre que dans le domaine expérimental exploré (x_2 variant de 0 à 0,33 ou ε compris entre 0 et 0,5), la solution

obéit à la loi de Henry. Le coefficient d'activité de l'eau γ_2 n'est donc fonction que de la température, ce qui conduit à une enthalpie molaire partielle de mélange de l'eau solide $\Delta \overline{H} = \overline{H} - H = 2,32$ kcal, pratiquement constante dans l'intervalle de température étudié (70-130°C). Si on désigne par ΔH_s l'enthalpie de sublimation de la glace pure à la température de l'expérience, on a pour l'équilibre étudié, et par mole de sulfate $\Delta H = x_2/x_1(\Delta H_s + \Delta \overline{H})$. Soit à 98°C et pour $\varepsilon = 0,5$, $\Delta H = 6,74$ kcal/mole de sulfate. Une étude au microcalorimètre Calvet ([5]) montre que la valeur expérimentale de cette variation d'enthalpie est comprise entre 5,7 et 11 kcal/mole de sulfate, valeurs en accord avec le modèle.

L'étude radiocristallographique du sulfate de calcium contenant des quantités variables d'eau montre que les molécules d'eau sont placées suivant une direction parallèle à l'axe c de cristal. Mais la grande imprécision sur une raie du cliché (*d* compris entre 4,2 et 4,4 Å) ne permet pas de choisir entre l'indexation de Flörke ([7]) et celle que nous proposons [([5]), ([6])]. Ceci conduit à admettre que la distance entre les molécules d'eau n'est pas parfaitement définie et que la valeur limite de ε est comprise entre 0,5 et 0,66.

En conclusion, la thermogravimétrie, la microcalorimétrie et la radiocristallographie donnent des résultats qui tendent à prouver que le sulfate de calcium hémihydraté n'existe pas en tant que composé défini, mais qu'il s'agit d'une solution d'insertion, pratiquement saturée d'eau, dans le sulfate de calcium anhydre. Cette eau stabilise le réseau de l'anhydre.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) Le solide S pur dans la phase *i* sera noté $\langle S \rangle_i$. Ce même corps constituant d'une solution solide *i* sera noté $\langle\langle S \rangle\rangle_i$. Le gaz G pur sera noté [G].

(2) *Voir* par exemple : J. C. Mutin et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 315.

(3) R. Faivre et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 29.

(4) Bunn d'après R. Cano et P. Chatelain, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 81, 1958, p. 10.

(5) J. J. Gardet, B. Guilhot et M. Soustelle, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(6) J. J. Gardet, B. Guilhot, J. Piot et M. Soustelle, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(7) O. W. Flörke, *N. Jb. Minerai. Abh.*, 84, n° 5, 1952, p. 189-240.

(Laboratoire de Cinétique hétérogène,
Département de Chimie,
École Nationale Supérieure des Mines,
158 *bis, cours Fauriel,* 42-*Saint-Étienne,*
Loire.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les perovskites fluorées* $AgMeF_3$ (Me = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn). Note (*) de MM. **Josik Portier**, **Alain Tressaud** et **Jean-Louis Dupin**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs étudient les phases inédites $AgMeF_3$ (Me = Mg, Mn, Co, Ni, Zn) de structure cubique perovskite, reliant le paramètre cristallin à la structure électronique de l'élément divalent. La phase homologue $AgCuF_3$ comporte une distorsion due à un effet Jahn-Teller.

Dans un Mémoire antérieur nous avons mis en évidence les relations entre structures et propriétés magnétiques de six perovskites fluorées de fer et d'éléments monovalents [1]. Cette Note est consacrée à la préparation et à l'étude cristallographique de perovskites de formule $AgMeF_3$ dans lesquels l'argent occupe les sites de coordinence 12. Le seul composé de ce type antérieurement préparé, de formule $AgZnF_3$, avait été signalé par R. C. De Vries et R. Roy [2].

Le fluorure d'argent AgF utilisé était obtenu par action du fluor sur l'argent métallique à 80°C, température suffisamment basse pour éviter la formation du composé AgF_2. L'hygroscopicité de AgF nous obligeait à manipuler en boîte à gants; il nous a fallu également opérer à l'abri de la lumière pour éviter une décomposition photochimique.

Les mélanges en proportions stœchiométriques de fluorure d'argent et de fluorure MeF_2 sont portés à 500°C en tubes d'or scellés. Cette opération est suivie d'un traitement à 80°C sous pression de fluor d'une atmosphère destiné à fluorer l'argent métallique ayant pu se former par décomposition secondaire d'une partie du fluorure d'argent lors de la réaction. Un recuit à 400°C en tube d'or scellé permet d'achever la préparation.

Les perovskites à base de chrome et de fer n'ont pu être obtenues en raison de la réduction de AgF par les fluorures CrF_2 et FeF_2 en argent métallique.

TABLEAU L

Composé.	Facteur de Goldschmidt.	Paramètre (Å).	Densité expérimentale.	Densité calculée pour Z = 1.
$AgMgF_3$...	0,92	$a = 3,918 \pm 0,005$	$d = 5,20 \pm 0,05$	$d = 5,23$
$AgMnF_3$...	0,86	$a = 4,03 \pm 0,01$	$d = 5,48 \pm 0,06$	$d = 5,55$
$AgCoF_3$....	0,89	$a = 3,983 \pm 0,005$	$d = 5,83 \pm 0,06$	$d = 5,88$
$AgNiF_3$....	0,91	$a = 3,936 \pm 0,005$	$d = 6,06 \pm 0,05$	$d = 6,09$
$AgZnF_3$....	0,89	$a = 3,972 \pm 0,005$ [2]	$d = 6,10 \pm 0,06$	$d = 6,11$

Comme les valeurs du facteur de Goldschmidt le laissaient prévoir, les phases $AgMeF_3$ (Me = Mg, Mn, Co, Ni, Zn) possèdent la structure perovskite idéale (tableau I).

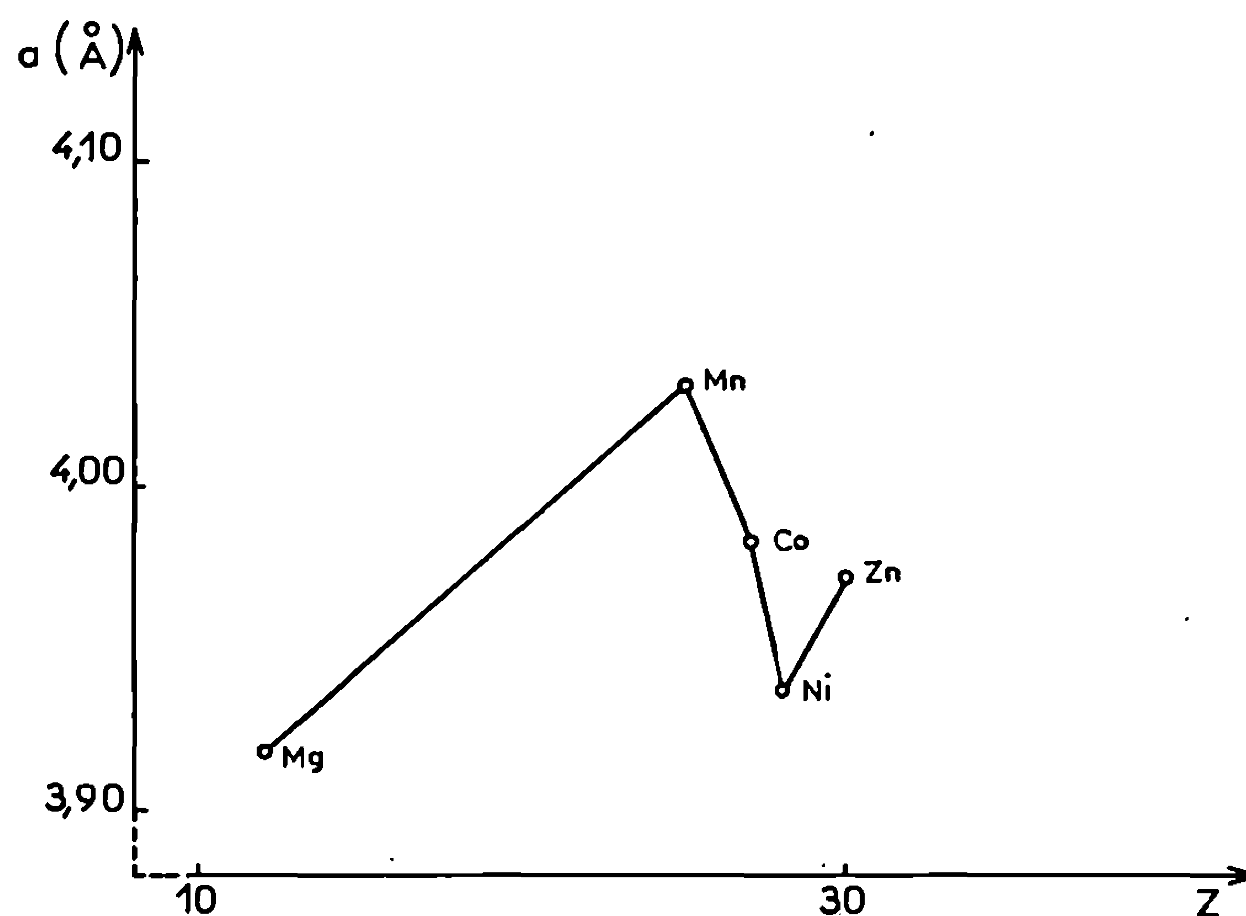
En ce qui concerne $AgCuF_3$ on pouvait s'attendre à une distorsion de la maille en raison de l'effet Jahn-Teller du cuivre divalent. Cette phase cristallise en effet dans le système monoclinique avec les paramètres : $a = 4{,}06 \pm 0{,}01$ Å; $b = 3{,}83 \pm 0{,}01$ Å; $c = 4{,}06 \pm 0{,}01$ Å; $\beta = 91{,}20 \pm 0{,}10^{\circ}$. La densité expérimentale ($d_{exp} = 5{,}97 \pm 0{,}05$) implique un motif par maille ($d_{calc} = 6{,}02$). L'indexation du spectre Debye-Scherrer est donnée au tableau II.

TABLEAU II.

$AgCuF_3$.

$h\ k\ l$.	d_{calc} (Å).	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
0 0 $\bar{1}$, 0 0 1, 1 0 0	4,059	4,068	9
0 1 0	3,830	3,831	7
1 0 $\bar{1}$	2,901	2,900	49
1 0 1	2,841	2,839	37
0 1 $\bar{1}$, 0 1 1, 1 1 0	2,786	2,787	100
1 1 $\bar{1}$	2,312	2,314	13
1 1 1	2,282	2,284	10
0 0 2	2,030	2,029	47
0 2 0	1,915	1,913	17
1 1 $\bar{2}$	1,652	1,649	21
1 1 2	1,629	1,629	21
1 2 1	1,588	1,591	10
2 0 $\bar{2}$	1,450	1,448	6
2 0 2	1,420	1,422	6
0 2 $\bar{2}$, 0 2 2, 2 2 0	1,393	1,392	12
0 3 0	1,277	1,277	11

Il est possible de relier l'évolution du paramètre des perovskites $AgMeF_3$ à la structure électronique des ions Me^{2+}. La figure représente la variation de ce paramètre en fonction du numéro atomique de l'élément divalent. Il augmente du magnésium au manganèse puis diminue pour le cobalt et le nickel. Un tel abaissement est dû à l'augmentation de charge du noyau, l'attraction qui en résulte étant mal compensée par les électrons *d* dont l'effet écran est faible. En revanche $AgZnF_3$ possède un paramètre supérieur à $AgNiF_3$, ce phénomène résulte de l'apparition de deux élec-



Variation du paramètre des perovskites $AgMeF_3$ avec le numéro atomique de l'élément divalent.

trons supplémentaires au sein des orbitales e_g, électrons qui entraînent une répulsion des coordinats. La variation des propriétés cristallographiques des perovskites étudiées est donc en bon accord avec l'évolution du champ cristallin (3).

(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) J. PORTIER, A. TRESSAUD, J. L. DUPIN et R. DE PAPE, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 45.

(2) R. C. DE VRIES et R. ROY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2479.

(3) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* PbF_2-TiF_3. Note (*) de MM. **Jean Ravez** et **Marc Vassiliadis**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude du système PbF_2-TiF_3 a permis de mettre en évidence trois phases nouvelles : une phase α qui dérive de $PbF_2\beta$, une phase β de formule $(Pb_{1-x}Ti_x)F_{2+x}$ $(0,25 \leq x \leq 0,26)$ dont le réseau correspond à une distorsion orthorhombique d'une maille fluorine et $Pb_3(TiF_6)_2$ quadratique et isotype de $Ba_3(FeF_6)_2$.

L'étude du système PbF_2-FeF_3 avait permis de mettre en évidence trois phases nouvelles : une phase α dérivant de la variété fluorine de PbF_2, une phase β dont le réseau correspondait à une distorsion orthorhombique d'une maille fluorine et $Pb_3(FeF_6)_2$ (1). Nous l'avons étendue en remplaçant le fer + III par le titane + III.

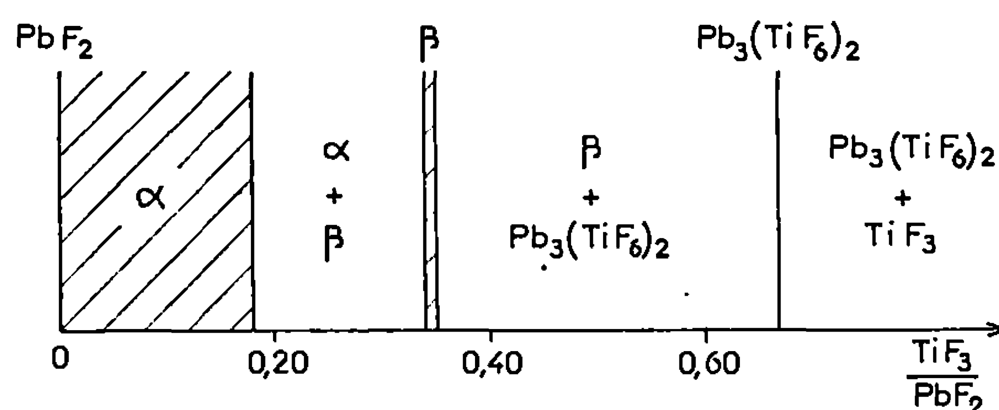


Fig. 1. — Le système PbF_2-TiF_3 à 500°C.

Les réaction de préparation sont effectuées en tubes scellés d'or à 500°C. Les produits obtenus ont été soumis à des recuits de 48 h à des températures comprises entre 400 et 600°C, suivis de trempes. A ces températures c'est la variété haute température β de PbF_2, de type fluorine, qui est stable; la transformation $PbF_2\alpha \rightarrow PbF_2\beta$ se situe en effet à 350°C (2).

L'étude radiocristallographique du système PbF_2-TiF_3 a permis de mettre en évidence trois phases nouvelles : une phase α dérivant de $PbF_2\beta$, dont les limites correspondent à 500°C à $0 < TiF_3/PbF_2 \leq 0,18$, une phase β possédant un très petit domaine d'existence : $0,34 \leq TiF_3/PbF_2 \leq 0,35$ (à 500°C) et le composé $Pb_3(TiF_6)_2$ (*fig.* 1).

1. La phase α. — L'action de faibles quantités de TiF_3 sur $PbF_2\beta$ n'en modifie pas la structure. Le paramètre de la phase cubique varie linéairement avec la composition jusqu'à la valeur limite $a = 5,879 \pm 0,005$ Å obtenue à 500°C pour $TiF_3/PbF_2 = 0,18 \pm 0,03$. Au-delà de cette valeur α coexiste avec β.

L'ion trivalent se substitue à l'ion divalent, le fluor se plaçant dans les lacunes de la maille fluorine :



$$Pb^{2+} + \square \rightarrow Ti^{3+} + F^{-}.$$

La phase α répond donc à la formule structurale $(Pb_{1-x}Ti_x)F_{2+x}$ $(0 < x \leqq 0{,}15)$.

2. La phase β. — La phase β possède un très petit domaine d'existence pour un rapport molaire $0{,}34 \leqq TiF_3/PbF_2 \leqq 0{,}35$. La figure 2 permet d'en comparer le spectre avec celui de PbF_2. La phase β possède

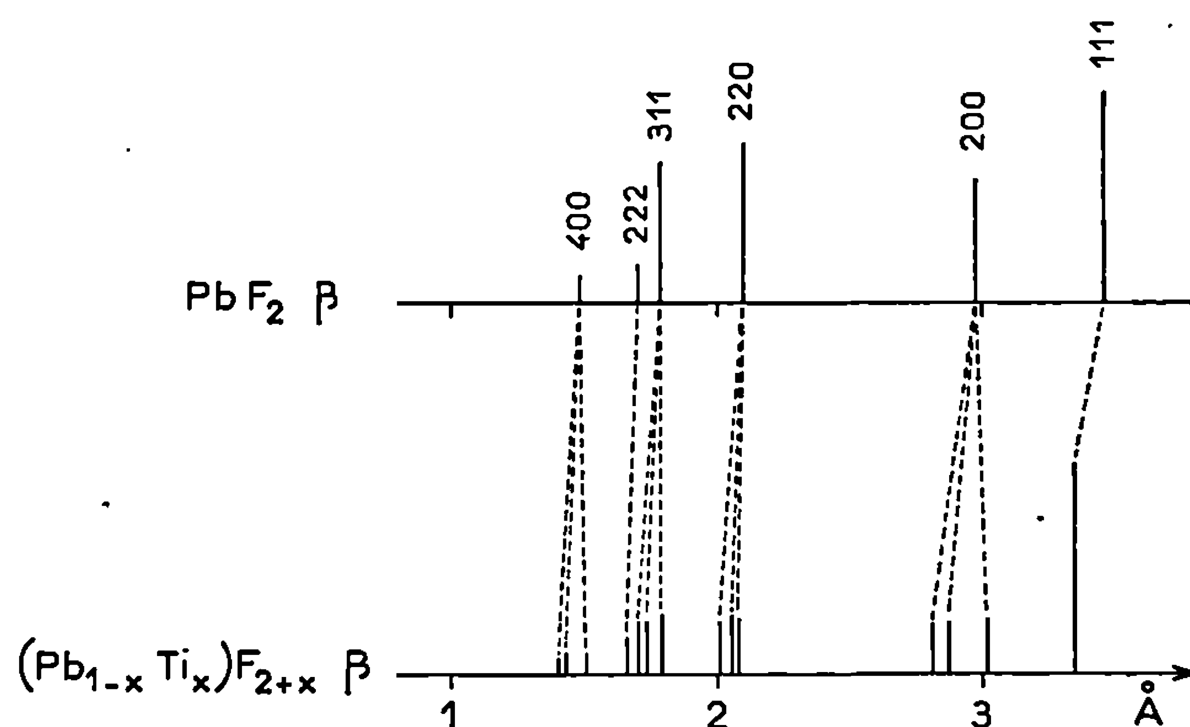


Fig. 2.

une structure orthorhombique correspondant à une distorsion du réseau cubique de la fluorine, identique à celle de $(Pb_{1-x}Fe_x)F_{2+x}\beta$.

Les paramètres sont les suivants : $a = 6{,}014 \pm 0{,}002$ Å ; $b = 5{,}751 \pm 0{,}002$ Å ; $c = 5{,}614 \pm 0{,}003$ Å. Aucune variation de paramètres n'a pu être observée en fonction de la composition qui varie peu. Le volume de la maille élémentaire de β ($v = 194{,}2 \pm 0{,}1$ Å^3) est légèrement inférieur à celui de la phase limite $(Pb_{0,85}Ti_{0,15})F_{2,15}\alpha$ ($v = 203{,}2 \pm 0{,}3$ Å^3).

La phase β peut se formuler $(Pb_{1-x}Ti_x)F_{2+x}$ $(0{,}25 \leqq x \leqq 0{,}26)$. La densité mesurée pour $x = 0{,}26$ $(d_{exp} = 7{,}14 \pm 0{,}05)$ impose quatre motifs formulaires par maille $(d_{calc} = 7{,}186)$, résultat analogue à celui de la fluorine.

3. La phase $Pb_3(TiF_6)_2$. — Son spectre Debye-Scherrer a pu être indexé dans le système quadratique par isotypie avec $Ba_3(FeF_6)_2$ avec les paramètres : $a = 14{,}576 \pm 0{,}008$ Å ; $c = 7{,}424 \pm 0{,}006$ Å [3].

La règle d'existence $(h + k + l = 2n)$ est identique à celle de $Ba_3(FeF_6)_2$; elle implique l'un des trois groupes spatiaux : I 4, C_4^5 ; I $\bar{4}$, S_4^2 ou I $4/m$, C_{4h}^5. La densité mesurée $(d_{exp} = 5{,}98 \pm 0{,}04)$ impose six motifs $Pb_3(TiF_6)_2$ par maille $(d_{calc} = 5{,}969)$. La température de fusion a été déterminée par A. T. D. : $F_{Pb_3(TiF_6)_2} = 575 \pm 15$°C.

Le système PbF_2-TiF_3 présente donc une grande analogie avec PbF_2-FeF_3 puisque les trois phases obtenues sont homologues ([4]).

(*) Séance du 5 janvier 1970.

([1]) J. Ravez et M. Duale, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 56.

([2]) J. Ravez, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 240.

([3]) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1325.

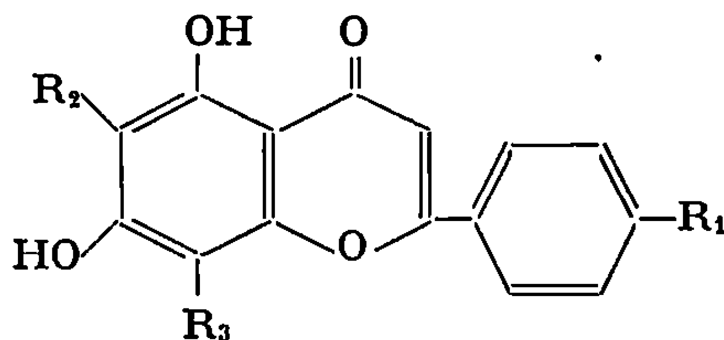
([4]) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-glucosylation et C-xylosylation du cytisoside : synthèse de la di-C glucosyl-6.8 acacétine et de la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 acacétine.* Note (*) de M. **Jean Chopin** et Mlle **Marie-Louise Bouillant**, présentée par M. Georges Champetier.

La di-C-glucosyl-6.8 acacétine et la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 acacétine ont été respectivement synthétisées par C-glucosylation et C-xylosylation du cytisoside. Ces deux composés sont facilement distingués par leur comportement chromatographique. L'isomérisation acide du C-xyloside C-glucoside n'a pu être mise en évidence, mais la liaison C-xylosidique subit une hydrolyse partielle par prolongation du traitement acide. L'isomérisation acide de la violanthine a pu être observée.

Au cours de ces dernières années, plusieurs di-C-glycosyl-6.8 dihydroxy-5.7 flavones ont été mises en évidence à l'état naturel, sans que la nature des restes osidiques ait pu être précisée. Certaines, comme la vicénine-2 et la lucénine-2 ne subissent pas d'isomérisation en milieu acide, contrairement à d'autres, comme les vicénines-1 et 3 et les lucénines-1 et 3 qui sont interconvertibles dans ces conditions [1], ce qui a conduit à considérer les premières comme symétriques (même ose en 6 et 8) et les secondes comme dissymétriques (oses différents en 6 et 8). Nous avons précédemment montré que la C-glucosylation en 6 d'une C-glucosyl-8 dihydroxy-5.7 flavone était possible, en réalisant la synthèse de la vicénine 2 (II) à partir de la vitexine (I) [2].



(I) R_1 = OH,	R_2 = H,	R_3 = β-D-glucopyranosyl.
(II) R_1 = OH,	R_2 = R_3 = β-D-glucopyranosyl.	
(III) R_1 = R_3 = H,	R_2 = β-D-xylopyranosyl.	
(IV) R_1 = OCH_3,	R_2 = H,	R_3 = β-D-glucopyranosyl.
(V) R_1 = OCH_3,	R_2 = R_3 = β-D-glucopyranosyl.	
(VI) R_1 = OCH_3,	R_2 = β-D-xylopyranosyl,	R_3 = β-D-glucopyranosyl.

Nous avons effectué d'autre part la synthèse du C-xyloside-6 de la chrysine (III) par C-xylosylation de cette flavone [3].

Disposant d'une certaine quantité de cytisoside (C-glucosyl-8 acacétine) (IV) nous l'avons soumis à la C-glucosylation d'une part, à la C-xylosylation d'autre part, en vue de comparer les propriétés d'un di-C-glycoside symétrique et celles d'un di-C-glycoside dissymétrique d'une même flavone.

Nous avons obtenu la *di-C-β-D-glucopyranosyl-6.8 acacétine* (V) par action d'acétobromoglucose (11,2 g) sur le cytisoside (1 g) en présence de méthylate de lithium (0,3 g de lithium) dans le méthanol (60 cm^3). Après

neutralisation, évaporation et reprise par l'eau, la totalité des glucosides est extraite par le butanol; l'extrait est chromatographié sur une colonne de polyamide ([4]) dans l'eau. L'éluat par l'eau et le méthanol 20 % présente le comportement chromatographique d'un diglucoside. Il est soumis à une hydrolyse acide dans HCl 4 N-EtOH (1 : 1) au reflux pendant 4 h, puis à une chromatographie préparative sur papier « Whatman » 3 dans l'acide acétique 20 %. Par élution de la bande de R_f le plus élevé et filtration sur polyamide, on obtient 6 mg de cristaux jaune pâle (MeOH 50 %), F 245-248° (déc.).

Le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 272 et 328 nm (log ε 4,28 et 4,27), est déplacé par CH_3COONa : 283, 302 (i) et 379 nm, et par $AlCl_3$: 281, 305 et 338 nm. Les hydroxyles en 7 et en 5 sont donc libres ([5]).

Le spectre de R. M. N. (60 MHz, δ^{TMS} 10^{-6}) du triméthylsilyléther ([6]) dans CCl_4 se caractérise par l'absence des protons H-6 et H-8. H-2', 6' et H-3', 5' apparaissent sous forme de deux doublets (J 9 Hz) respectivement centrés à 7,80 et 6,83, H-3 donne un signal à 6,23, OCH_3-4' à 3,78 et les protons H-1" des glucoses un doublet élargi vers 4,5 (J ≠ 9 Hz), les autres protons formant un massif complexe entre 4,5 et 3.

La C-β-D-*xylopyranosyl*-6 C-β-D-*glucopyranosyl*-8 *acacétine* (VI) a été obtenue par action de l'acétobromoxylose (4 g) sur le cytisoside (0,5 g) en présence de méthylate de lithium (0,07 g de lithium) dans le méthanol (30 cm^3). L'isolement est conduit de la même façon que dans le cas précédent, mais sans l'hydrolyse acide qui pourrait causer l'isomérisation. Après chromatographie préparative sur papier « Whatman » 3 dans BAW (4 : 1 : 5), l'éluat de la bande donnant une forte coloration gris-vert avec $FeCl_3$, conduit après filtration sur polyamide à des cristaux jaune clair (MeOH 50 %), F 208-209°.

Le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 273 et 328 nm (log ε 4,08 et 4,07), est déplacé par CH_3COONa : 282, 300 (i) et 375 nm, et par $AlCl_3$: 282, 305 et 339 nm. Les hydroxyles en 7 et en 5 sont donc libres.

Le spectre de R. M. N. (60 MHz, δ^{TMS} 10^{-6}) du dérivé totalement acétylé dans $CDCl_3$ ne présente aucun signal correspondant aux protons H-6 et H-8. H-2', 6' et H-3', 5' donnent deux doublets (J 9 Hz) à 8,03 et 7,20, H-3 un singulet à 6,61, OCH_3-4' un singulet à 3,93. Les protons H-1" à 6" des oses se répartissent en deux massifs, l'un de 7 protons entre 6 et 5, l'autre de 6 protons entre 4,4 et 3,7. Les protons des groupements acétoxy apparaissent entre 2,5 et 1,7. OAc-5 : 2,50; OAc-7 : 2,43. OAc des sucres : 2,09; 2,06; 2,05; 2,03 (inflexion); 2,00; 1,97; 1,95 (inflexion); 1,86. OAc-2" en 8 donne un massif entre 1,76 et 1,70 témoignant de l'existence d'isomères de rotation ([7]).

Les spectres infrarouges des deux C-glycosides sont très voisins en dehors de la région comprise entre 1000 et 1050 cm^{-1}, le di-C-glucoside présentant une bande d'absorption à 1022 cm^{-1}, le C-xyloside C-glucoside à 1048 cm^{-1}.

Les deux composés sont facilement différenciés en chromatographie. Sur papier « Whatman » 1, les R_f du di-C-glucoside et du C-xyloside C-glucoside sont respectivement : 0,32 et 0,27 (H_2O); 0,62 et 0,56 (AcOH 15 %); 0,78 et 0,77 (AcOH 60 %); 0,38 et 0,41 (BAW); sur couche mince de gel de silice : 0,11 et 0,21 dans acétate d'éthyle-pyridine-eau-méthanol (APEM) (80 : 12 : 10 : 5).

Aucun des deux composés ne donne de coloration nette avec la benzidine diazotée, mais le C-xyloside donne avec $FeCl_3$ une coloration gris-vert beaucoup plus intense. Tous deux donnent avec le carbonate disodique une coloration jaune. Ils apparaissent en ultraviolet sous forme de taches brun foncé, virant au jaune brun en présence de NH_3.

Nous avons soumis le C-xyloside-6 C-glucoside-8 à un reflux de 4 h dans HCl 4 N-MeOH (1 : 1) en vue de l'isomériser en C-glucoside-6 C-xyloside-8, mais la chromatographie du produit obtenu ne donne qu'une seule tache de même R_f que le produit de départ. Ou bien l'isomérisation n'a pas eu lieu dans ces conditions ou bien les deux isomères présentent le même comportement chromatographique.

En prolongeant à 7 h le traitement acide, nous avons obtenu un résultat inattendu, la chromatographie bidimensionnelle sur papier dans BAW et AcOH 15 % faisant apparaître à côté de la tache du produit de départ deux taches très nettes correspondant respectivement au cytisoside et à l'isocytisoside, ce qui permet de conclure à une hydrolyse de la liaison xylosidique dans ces conditions, suivie d'une isomérisation du cytisoside libéré.

Nous avons constaté que dans ces mêmes conditions, la di-C-glucosyl-apigénine donne également naissance à deux taches correspondant à la vitexine et à la saponarétine, mais beaucoup plus faibles.

L'une des liaisons osidiques des di-C-glycosides manifeste donc une certaine labilité vis-à-vis du traitement acide prolongé, cette labilité étant beaucoup plus grande pour le xylose que pour le glucose.

L'absence d'isomérisation observable chez la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 acacétine était à rapprocher du phénomène analogue observé par Hörhammer, Wagner et Rosprim [8] dans le cas de la violanthine, di-C-glycoside-6.8 d'apigénine dont l'un des oses paraît être le rhamnose. Nous avons donc réexaminé le comportement chromatographique d'un échantillon de violanthine [4] soumis à un reflux de 4 h dans HCl 4 N-MeOH (1 : 1). Sur plaque de gel de silice G dans APEM, nous avons obtenu deux taches, l'une (R_f 0,14) correspondant à la violanthine et l'autre de R_f supérieur (0,24). En réalisant la séparation sur gel H, l'éluat de la bande de R_f supérieur donne un spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 272 et 334 nm, déplacé par CH_3COONa : 279, 302 (inflexion) et 348 nm, pouvant correspondre à un isomère de la violanthine.

Soumis à un reflux de 4 h dans HCl 4 N-MeOH (1 : 1), cet éluat redonne en effet par chromatographie les deux taches précédentes.

Il apparaît donc que cette technique chromatographique permet la mise en évidence de l'isomérisation de la violanthine, bien qu'elle ne donne pas de résultat avec la C-xylosyl-6 C-glucosyl-8 acacétine.

L'absence d'isomérisation apparente de cette dernière paraît donc attribuable à une identité du comportement chromatographique des deux isomères.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) M. K. Seikel, J. H. S. Chow et L. Feldman, *Phytochemistry*, 5, 1966, p. 439.

(2) J. Chopin, B. Roux, M. L. Bouillant, A. Durix, A. d'Arcy, T. J. Mabry et H. Yoshioka, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 980.

(3) J. Chopin, M. L. Bouillant et A. Durix, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 69.

(4) Dû au Professeur H. Wagner.

(5) L. Jurd, dans T. A. Geissman, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 148.

(6) Dû au Professeur T. J. Mabry.

(7) R. A. Eade, W. E. Hillis, D. H. S. Horn et J. J. H. Simes, *Aust. J. Chem.*, 18, 1965, p. 715.

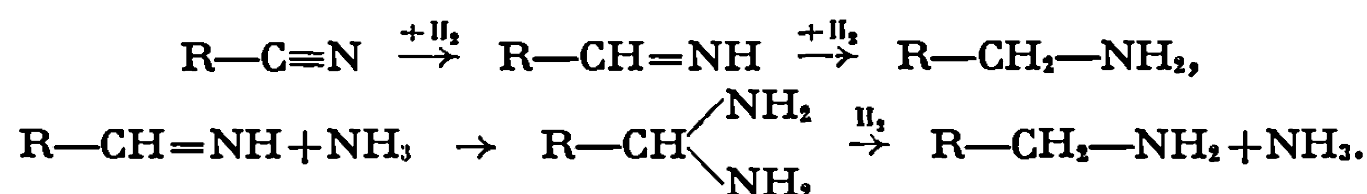
(8) *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1707.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie biologique,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction des cyanoéthers terpéniques en aminoéthers correspondants en présence de nickel de Raney. Hydrolyse des cyanoéthers terpéniques en acide correspondant.* Note (*) de Mme **André Gaiffe** et M. **Jacques Arbelet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette Note les auteurs décrivent l'obtention de quelques aminoéthers, acidoéthers et leurs esters éthyliques en série terpénique.

Plusieurs méthodes de réduction des cyanoéthers en aminoéthers par l'hydrogène, catalysée par des métaux du groupe VIII (Ni, Rh), ont été signalées [(1), (2), (3)]. Mais tous ces procédés présentent l'inconvénient de faire intervenir la pression et la température. Launay (4) a obtenu des aminoéthers par réduction catalytique des cyanoéthers correspondants en opérant à la température ordinaire, sous la pression atmosphérique et en présence de nickel de Raney. Nous avons obtenu de très faibles rendements en amines secondaires, résultats en accord avec la théorie de Schwœgler et Adkins (5) (sur l'accroissement en amine primaire) :



$$R{-}C{\equiv}N \xrightarrow{+H_2} R{-}CH{=}NH \xrightarrow{+H_2} R{-}CH_2{-}NH_2,$$

$$R{-}CH{=}NH + NH_3 \rightarrow R{-}CH\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \xrightarrow{H_2} R{-}CH_2{-}NH_2 + NH_3.$$

Les cyanoéthers terpéniques nécessaires à ce travail ont été préparés par action de l'acrylonitrile sur des alcools terpéniques en présence de Triton B (6).

Tableau I.

Amines primaires (*).	É (°C/mm Hg).	Rdt. (%).	Amines secondaires (*).	É (°C/mmHg).	É (%).
Tétrahydrogéranyloxypropylamine	74/0,06	34	Di-(tétrahydrogéranyloxypropyl) amine	119/0,09	5
Tétrahydronéryloxypropylamine	82/0,09	35	Di-(tétrahydronéryloxypropyl) amine	123/0,07	8
Dihydrocitronellyloxypropylamine	91/0,09	39	Di-(dihydrocitronellyloxypropyl) amine	124/0,07	6
Tétrahydrolinaloxypropylamine	78/0,04	–	Di-(tétrahydrolinaloxypropyl) amine	128/0,08	4
Menthoxypropylamine	86/0,07	28	Di-(menthyloxypropyl) amine	131/0,09	6
Dihydroterpinéloxypropylamine	85/0,04	31	Di-(dihydroterpinéloxypropyl) amine	126/0,08	4
Fenchyloxypropylamine	88/0,06	25	Di-(fenchyloxypropyl) amine	132/0,09	7
Bornyloxypropylamine	85/0,05	29	Di-(bornyloxypropyl) amine	118/0,06	9
Isobornyloxypropylamine	87/0,07	22	Di-(isobornyloxypropyl) amine	135/0,1	5

(*) Cyanoéthers correspondants, *voir* (6).

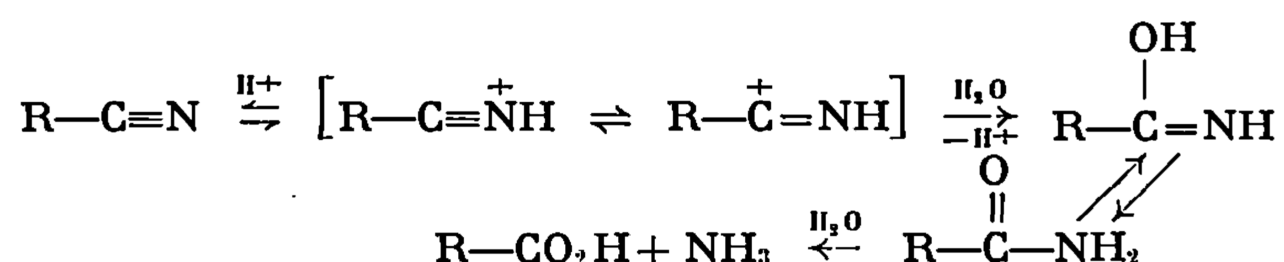
Pour la réduction des cyanoéthers terpéniques en aminoéthers, nous avons utilisé le mode opératoire (tableau I).

Dans une fiole à hydrogéner, on introduit successivement 0,1 mole de cyanoéthers, 20 cm³ d'éthanol et 10 g de nickel de Raney. L'hydrogénation faite à la température ordinaire et à la pression atmosphérique est poursuivie jusqu'à cessation d'absorption notable de l'hydrogène. Après avoir éliminé le catalyseur par filtration, on chasse l'alcool, puis on distille sous pression réduite l'aminoéther obtenu.

A notre connaissance, aucun de ces aminoéthers n'a été signalé dans la littérature.

De même, il nous a paru intéressant d'hydrolyser ces cyanoéthers terpéniques en acides correspondants.

Par ébullition à reflux en présence d'une base ou d'un acide en solution alcoolique diluée, les nitriles additionnent de l'eau. L'hydratation fournit des amides. Si l'on prolonge l'ébullition, les amides s'hydrolysent en acides.



On hydrolyse le cyanoéther terpénique par un mélange d'alcool éthylique et d'acide chlorhydrique concentré. La température de l'ensemble est maintenue à 78-80°C ([7]).

A notre connaissance quatre de ces composés ne sont pas cités dans la littérature.

TABLEAU II.

Acidoéthers (*).	É (°C/mm Hg). Litt.	Tr.	Rdt (%).
Acide géranyloxypropionique	133-136/0,1	115/0,06	35
» néryloxypropionique	–	120/0,07	39
» citronellyloxypropionique	–	117/0,08	37
» menthyloxypropionique	103-107/0,1	112/0,05	45
» fenchyloxypropionique	–	109/0,04	41
» bornyloxypropionique	–	107/0,04	38

(*) Cyanoéthers correspondants, *voir* ([6]).

Nous avons également synthétisé trois esters non mentionnés dans la littérature par estérification classique en présence de l'acide sulfurique.

TABLEAU III.

Estere (*).	É (°C/mmHg).	Rdt (%).
Géranyloxypropionate d'éthyle.......	$143/_{0,09}$	27
Néryloxypropionate d'éthyle.........	$141/_{0,07}$	21
Citronellyloxypropionate d'éthyle.....	$149/_{0,1}$	32

(*) Cyanoéthers correspondants, *voir* (6).

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) W. P. UTERMOLHEN Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1505.
(2) M. FREIFELDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2386-2389.
(3) WHITMORE, MOSHER, ADAMS, TAYLOR, CHAPIN, WEISEL et YANKO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 725.
(4) C. LAUNAY et G. GAIFFE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 471.
(5) SCHOWOEGLER et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3499.
(6) J. ARBELET et A. GAIFFE, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 989.
(7) J. PLEAU PALLAUD, *Thèse*, Paris, mars 1969.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie comparée de la condensation, en présence de zinc, du benzaldéhyde et de divers esters, amides et nitriles α-bromés.* Note rectificative (*) de Mme **Josette Canceill** et M. **Jean Jacques**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

A la Note parue récemment ([1]) sous le même titre, il y a lieu d'apporter la rectification suivante :

Page 240, 1re ligne du tableau, *au lieu de* R = CH_3, *lire* R = *t*-C_4H_9;

3e ligne du tableau, *au lieu de* R = *t*-C_4H_9, *lire* R = CH_3.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

([1]) *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 239.

(*Collège de France,*
Laboratoire de Chimie organique des Hormones,
associé au C. N. R. S.,
place Marcelin-Berthelot,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale de méthyl-1 s-hydrindacène.* Note (*) de M. **Aziz Ur Rahman** et Mlle **Nora M. Rodriguez**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons synthétisé le méthyl-1 s-hydrindacène par double cyclisation de l'acide (β-carboxyéthyl)-1 (1-carboxy-isopropyl)-4 benzène (IV), lui-même obtenu par réaction de Réformatzky sur l'acétyl-1 (β-carbétoxyéthyl)-4 benzène (VI).

Le *s*-hydrindacène (I) et l'*as*-hydrindacène (II) constituent de très importants exemples d'hydrocarbures à un cycle benzénique condensé avec deux cycles pentagonaux. Bien qu'il existe quelques références [(1), (2), (3)] sur la préparation de (II), la littérature décrit seulement [(4), (5)] la synthèse de (I) par cyclisation de (β-chloropropionyl)-5 indane.

Dans ce travail nous présentons une nouvelle synthèse du méthyl-1 *s*-hydrindacène (III) par cyclisation de l'acide dibasique (β-carboxy-éthyl)-1 (1-carboxy-isopropyl)-4 benzène (IV), comme application de la méthode générale de synthèse des hydrocarbures polycycliques où un acide dibasique du type (IV), constitue le composé clef (6).

L'acide dibasique (IV) a été obtenu par application de la réaction de Réformatzky à l'acétyl-1 (β-carbétoxyéthyl)-4 benzène (VI) (Rdt 40 %), lui-même produit de l'acétylation de Friedel et Crafts sur le β-phényl-propionate d'éthyle (V) (Rdt 65 %) après avoir confirmé la structure de (VI) en l'oxydant en acide terphtalique identifié comme ester méthylique.

La cyclisation de l'acide (IV) avec PCl_5 et Cl_3Al a conduit à la formation de la dicétone (VII) comme unique produit de la réaction (Rdt 59 %) [F 168-170°; ultraviolet : λ_{max} (ε), 295 (1972), 245 (9171) et 208 mμ (27 619); infrarouge : ν(CO), 1730 et 1709 cm^{-1}; γ(CH), 836 cm^{-1}]. Par contre, en employant $SOCl_2$ et Cl_3Al comme agents de chloruration et cyclisation, on obtient à partir de (IV) la dicétone (VII) et le cétoacide (VIII), avec des rendements de 22 et 59 %, respectivement.

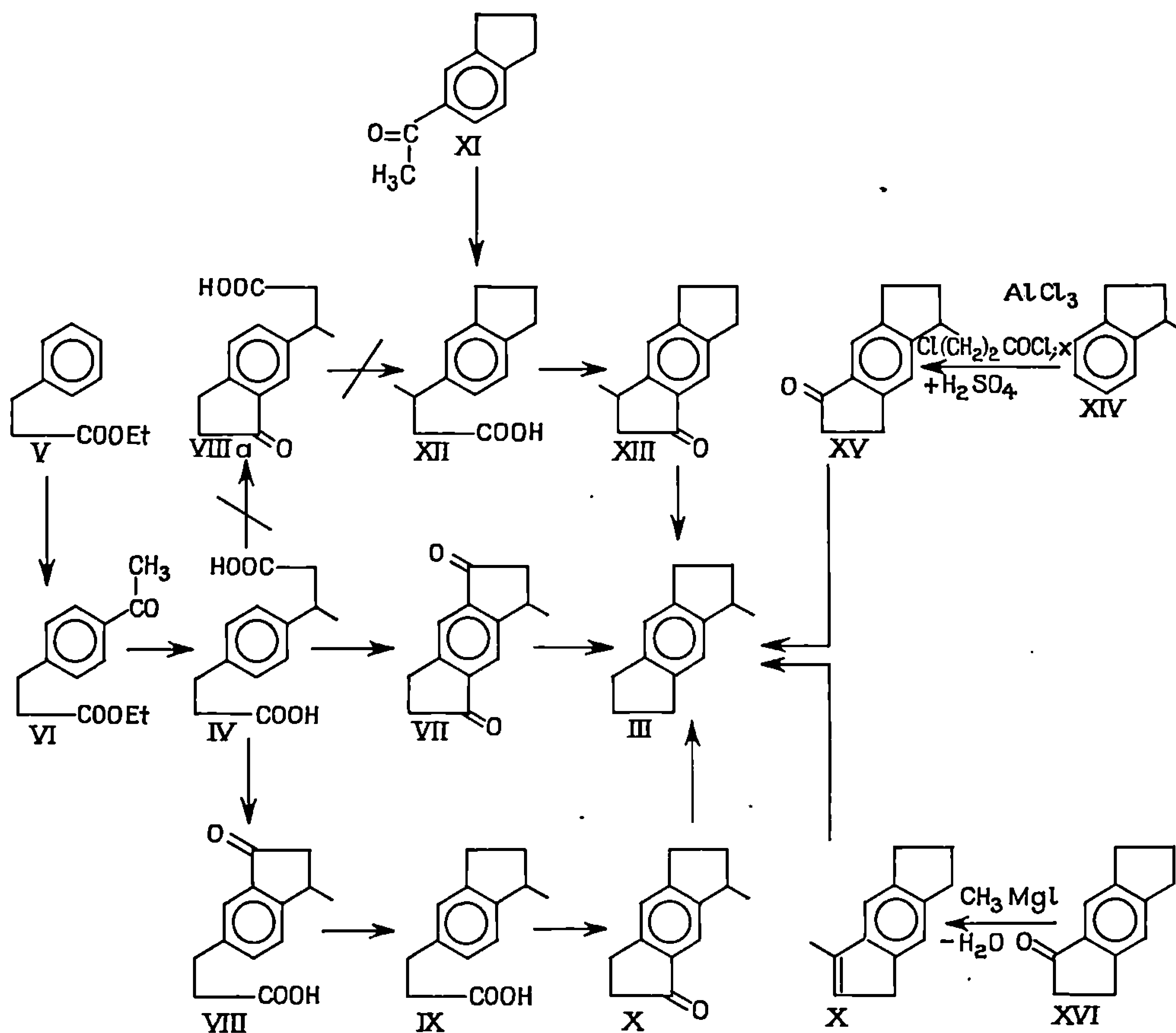
La réduction de (VIII) en (IX) a été réalisée par la méthode de Huang-Minlon (Rdt 94 %), et la cyclisation de l'acide (IX) au moyen de PCl_5 et Cl_3Al a conduit à la cétone cyclique (X) (Rdt 82 %).

Afin de confirmer la structure de la monocétone (VIII) et de son produit de réduction (IX), nous avons synthétisé l'acide (XII), qui se serait formé si la cétone (VIII *a*) avait été le produit de cyclisation de (IV). Dans ce but, nous avons soumis l'acétyl-5 indane (IX) (7) à la réaction de Réformatzky et nous avons obtenu comme produit final l'acide (XII) (Rdt 45 %). La cyclisation de (XII) avec PCl_5 et Cl_3Al a donné la cétone cyclique (XIII) (Rdt 88 %).

Ainsi, on a vérifié que l'acide (XII) (F 85-87°) est différent de l'acide (IX), son isomère de F 60-62°, et que leurs spectres d'absorption sont différents.

De la même façon la cétone cyclique (X), F 56-58°, est un isomère de la cétone (XIII) (liquide).

La réduction selon Huang-Minlon a conduit aussi bien dans le cas de (X) que dans celui de (XIII), au même hydrocarbure (III), avec des rendements de 73 et 60 %, respectivement.



Afin de confirmer indubitablement l'identité de l'hydrocarbure (III) obtenu à partir de (X) et de (XIII) nous avons préparé une troisième cétone cyclique (XV) — isomère de (X) et de (XIII) — et d'autre part, nous avons transformé la cétone connue (XVI) [6] en l'hydrocarbure non saturé (XVII) par réaction de Grignard.

Aussi bien le composé (XVII) que la cétone (XV), ont conduit à (III) par hydrogénation catalytique (Rdt 50 %) et selon Huang-Minlon (Rdt 65 %). Nous avons préparé la cétone (XV) par réaction de Friedel et Crafts du chlorure de l'acide β-chloropropionique sur le méthyl-1 indane (XIV).

Il est certain que nous avons synthétisé le méthyl-1 *s*-hydrindacène par condensation de deux nouveaux cycles pentagonaux avec un cycle

benzénique, car les produits obtenus — d'une part en réduisant directement les trois cétones cycliques isomères [(X), (XIII), (XV)] et d'autre part, en appliquant la réaction de Grignard à la cétone (XVI) et en réduisant le composé intermédiaire (XVII) — sont identiques, non seulement entre eux, mais aussi au produit de la réduction de la dicétone (VII).

L'étude spectrographique du méthyl-1 *s*-hydrindacène (III) purifié par chromatographie sur alumine a donné les résultats suivants : ultraviolet : $\lambda_{max}(\varepsilon)$, 300 (452), 285 (3 526), 280 (3 609), 278 (3 609), 270 (2 946) et 225 mμ (9 286); infrarouge : γ(CH), 870, 810 et 755 cm^{-1}.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

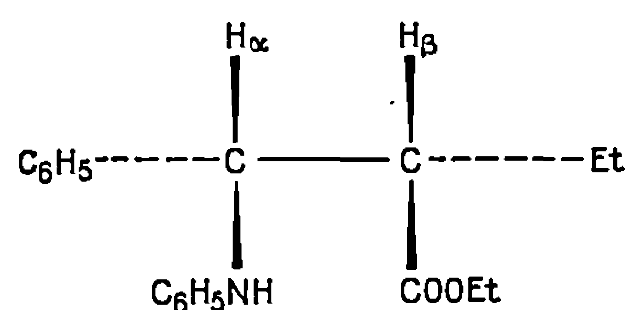
(1) P. S. PINKNEY et C. S. MARVEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2669.
(2) G. LE GUILLANTON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 620; 1966, p. 1702 et 1963, p. 630.
(3) V. R. SKVARCHENKO, R. YA. LEVINA et O. YU. OKHLOBYSTIN, *Dokl. Akad. Nauk.*, 99, 1954, p. 789; *C. A.*, 49, 1955, p. 5414.
(4) R. T. ARNOLD et R. BARNES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 960.
(5) R. T. ARNOLD et E. RONDESTVEDT, *Ibid.*, 67, 1945, p. 1265.
(6) A. RAHMAN et coll. : (*a*) *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3757; (*b*) *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1786; (*c*) *Ibid.*, 99, 1966, p. 1805; (*d*) *Liebigs Ann. Chem.*, 718, 1968, p. 127 et 136; (*e*) *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3925; (*f*) *Chem. Ind.*, 1968, p. 447 et 1840.
(7) J. VON BRAUN, G. KIRSCHBAUM et H. SCHUMANN, *Chem. Ber.*, 53, 1920, p. 1163.

(Laboratorio de Quimica Organica,
Departamento
de Quimica e Ingenieria Quimica,
Universidad Nacional del Sur,
Bahia Blanca, Argentina.)

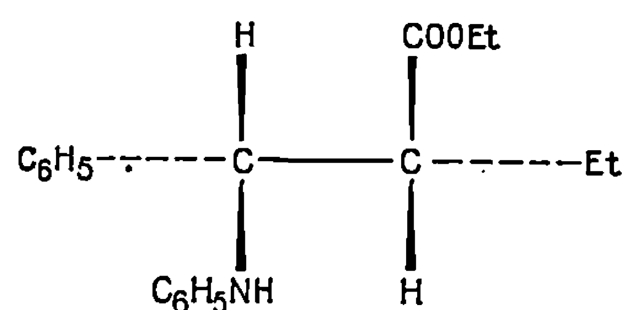
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'addition des métalliques intermédiaires de Reformatsky sur les bases de Schiff.* Note (*) de MM. **François Dardoize, Jean-Louis Moreau** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

Au sein du méthylal, la réaction de la benzalaniline avec le zincique issu de l'α-bromobutyrate d'éthyle est complètement stéréosélective. Après hydrolyse, le β-aminoester brut obtenu a été identifié au diastéréoisomère de configuration érythro. La cyclisation de ce dernier par l'intermédiaire de l'amidure-ester bromomagnésien ne conduit qu'à la lactame *cis*; par contre, cette même cyclisation à partir de l'amidure-ester bromozincique donne un mélange contenant 80 % de lactame *cis* et 20 % de son isomère *trans*.
Les proportions finales de β-lactames *cis* et *trans* obtenues au cours d'une condensation classique de Reformatsky entre zinc, α-bromester et base de Schiff peuvent donc ne pas traduire la cinétique de la réaction.

La réaction de Gilman et Speeter [1] permet de préparer directement les β-lactames par extension de la technique de Reformatsky aux bases de Schiff. Nous avons montré, dans une Note récente [2], que cette réaction pouvait être arrêtée au stade amidure-ester et que l'on isolait, après hydrolyse, les β-aminoesters correspondants. Pour obtenir ce résultat, il suffit de préparer préalablement le zincique intermédiaire, puis de le condenser avec la base de Schiff à une température ne dépassant pas 20°.



1. Érythro.



2. Thréo.

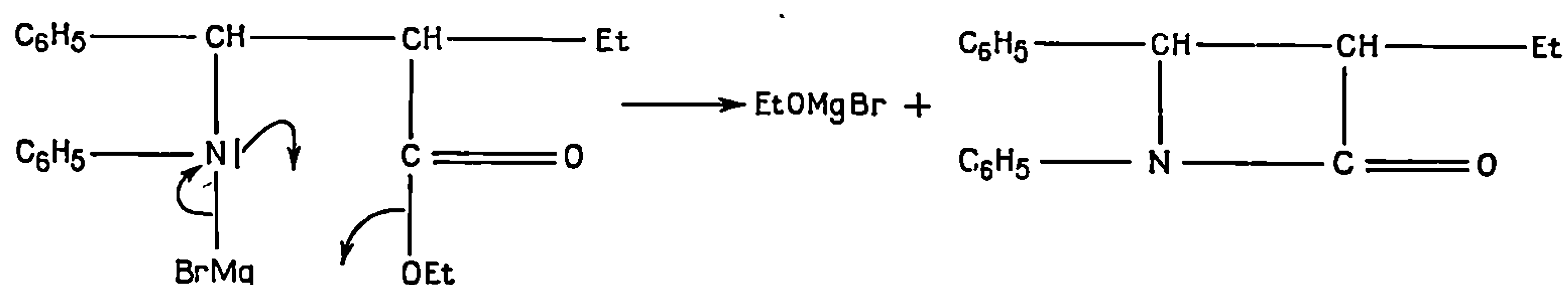
Notre protocole opératoire se prêtant parfaitement bien à une étude stéréochimique, comme l'a montré l'un de nous à propos des dérivés carbonylés [3], nous avons opposé la benzalaniline au zincique issu de l'α-bromobutyrate d'éthyle. La condensation a été effectuée dans le méthylal pendant 48 h à — 10°. Après hydrolyse, nous avons obtenu (Rdt 85 % en produit brut) l'aminoester érythro 1, à l'exclusion de son isomère thréo 2. L'unicité et la configuration du produit formé ont été montrés par spectrographie de R. M. N. et par passage à la lactame *cis*.

Les spectres de R. M. N. ont été enregistrés à partir de solutions dans CCl_4, solutions de concentrations diverses afin de lever l'hypothèque d'une coalescence possible des signaux. Ce travail a été fait sur le produit brut, deutérié ou non; nous avons toujours observé un spectre unique, caractérisé en particulier par le doublet H_α centré à $4,52.10^{-6}$ (produit non deutéré).

Le passage à la lactame correspondante nous a permis de confirmer l'unicité du β-aminoester obtenu et d'établir sa configuration. Il existe en effet une méthode [4] complètement stéréosélective [5] permettant de cycliser les β-aminoesters érythro ou thréo respectivement en lactames *cis* ou *trans*. Cette méthode, appliquée à notre diastéréoisomère, nous a conduit uniquement, avec un rendement de 95 %, à la lactame *cis* dont les paramètres de R. M. N. sont connus [6].

La condensation de Reformatsky, sur l'exemple étudié et dans les conditions précisées plus haut, est donc complètement stéréosélective; elle conduit à l'isomère érythro. Signalons, de plus, que les méthodes d'isolement et d'investigation, que nous publierons par ailleurs, semblent exclure avec une bonne probabilité une perte éventuelle de produit, perte susceptible de fausser les conclusions.

Quand un β-aminoester est traité par un magnésien, il est logique de penser à la formation, dans un premier temps, d'un amidure-ester bromo-magnésien; celui-ci se cyclise ensuite par élimination d'alcoolate, ainsi que nous l'avons démontré dans le cas de l'emploi du zinc [2].



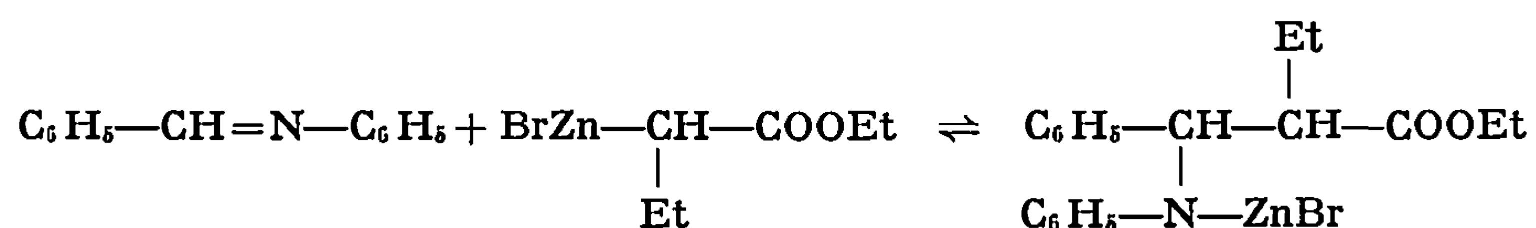
Le fait qu'un β-aminoester érythro ou thréo ne conduise respectivement qu'à la lactame *cis* ou *trans* peut laisser penser que la condensation entre une base de Schiff et un α-bromester en présence de magnésium est irréversible et que, une fois le ou les amidure-esters thréo et érythro formés, aucune équilibration n'intervient. Il est ensuite possible d'admettre les mêmes conclusions dans l'emploi du zinc [5]. C'est extrêmement hasardeux, comme nous allons le voir.

Nous reprenons la même condensation entre benzalaniline et zincique de l'α-bromobutyrate d'éthyle pendant 48 h à — 10° au sein du méthylal. Nous sommes sûrs, à ce stade, de n'avoir que l'amidure-ester érythro.

Le milieu est alors porté 4 h à l'ébullition du solvant (42°) afin de réaliser la cyclisation. Tous traitements terminés, nous isolons un mélange contenant 80 % de lactame *cis* et 20 % de son isomère *trans*; de plus, ces pourcentages varient en fonction de la température à laquelle la lactamisation est effectuée.

Il a été montré que les lactames, une fois formées, ne subissent pas d'équilibration au sein du milieu réactionnel [6]; nous observons, d'autre part, les deux lactames *cis* et *trans* à partir du seul amidure-ester bromozincique érythro. En conséquence, nous estimons que le pourcentage des lactames obtenues, au cours d'une condensation de Reformatsky en présence de zinc, ne traduit pas la stéréochimie de la réaction.

La lactamisation ne modifiant pas la configuration des deux carbones asymétriques, et les lactames étant stables, il y a donc eu équilibration au stade amidure-ester bromozincique. Bien que d'autres interprétations, fort improbables, puissent être avancées, nous pensons que cette équilibration résulte de la réversibilité de la réaction de Reformatsky :



Rappelons que, dans d'autres séries, réversibilité [(7), (8)] et équilibration (9) ont déjà été démontrées.

Cet équilibre serait très en faveur de l'amidure-ester bromozincique; métallique et imine, en concentration extrêmement faible dans le milieu, ne réagissent que lentement l'un sur l'autre. A basse température, le jeu de l'équilibre serait donc stoppé, l'équilibration ne commençant à intervenir que progressivement avec l'élévation de la température. A l'appui de ceci, signalons que la lactamisation de notre amidure-ester bromozincique érythro ne fournit que 7 % de lactame *trans* quand la cyclisation est conduite à 20°, contre 20 % quand nous travaillons à 42°.

Nous avons vu qu'il n'y avait pas équilibration dans le cas du magnésium. Faut-il en conclure que la réaction est alors irréversible? Nous ne le pensons pas. Il est possible d'admettre, dans ce cas, un équilibre encore plus en faveur de l'amidure-ester; métallique et imine seraient en quantité tellement faible dans le milieu que le seuil de température, à partir duquel la réversibilité pourrait être observée, n'est pas atteint.

En *conclusion*, l'étude de la stéréochimie de la réaction de Reformatsky entre bases de Schiff et α-bromesters peut et doit être conduite directement sur les aminoesters; cette réaction est vraisemblablement réversible; le passage aux lactames peut ne pas en traduire la cinétique.

Seul l'aminoester érythro a été obtenu dans l'exemple étudié; nous examinons actuellement si ce résultat peut être généralisé.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) H. GILMAN et M. SPEETER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2255.
(2) F. DARDOIZE, J. L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2228.
(3) F. GAUDEMAR-BARDONE et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2088.
(4) R. W. HOLLEY et A. H. D. HOLLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2124.
(5) J. L. LUCHE et H. B. KAGAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3500.
(6) H. B. KAGAN, J. J. BASSELIER et J. L. LUCHE, *Tetrahedron leiters*, 1964, p. 941.
(7) J. P. GUETTE, A. HOREAU et J. J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2030.
(8) F. GAUDEMAR-BARDONE et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3065.
(9) J. CANCEILL, J. GABARD et J. J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 231.

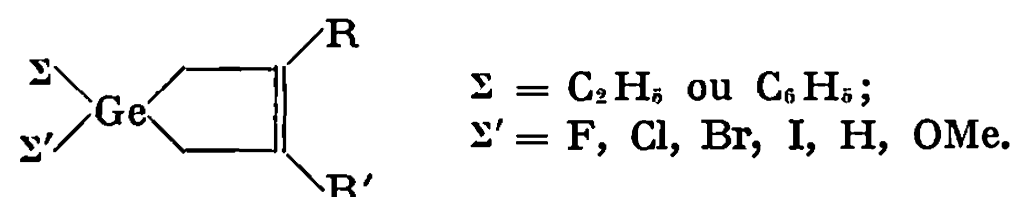
(*Laboratoire de Synthèse organométallique,*
Faculté des Sciences,
9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation d'intermédiaires du germanium divalent sur les diènes-1.3 : Synthèse de nouveaux germa-1 cyclopentènes-3.* Note (*) de MM. **Michel Massol, Pierre Rivière, Jacques Barrau** et **Jacques Satgé**, présentée par M. Henri Normant.

Les « germylènes » (Σ) (Σ') Ge:, formés par décomposition des organométhoxygermanes (Σ) (Σ') (CH_3O) GeH (Σ = alcoyl ou phényl; Σ' = halogène, H ou MeO) se condensent, sous effet thermique, sur les diènes conjugués. L'addition a lieu en 1.4 et permet d'isoler les premiers germa-1 cyclopentène-3 à substituants différents sur l'atome de germanium.

Le trichlorogermane [(1), (2)] ou le tribromogermane [(3), (4)], qui conduisent facilement à des dérivés du germanium II ($X_3GeH \rightleftharpoons X_2Ge: + HCl$), ainsi que l'iodure germaneux [(5), (6)] se condensent en 1.4 sur les diènes conjugués pour conduire aux dihalogéno-1.1 germa-1 cyclopentène-3.

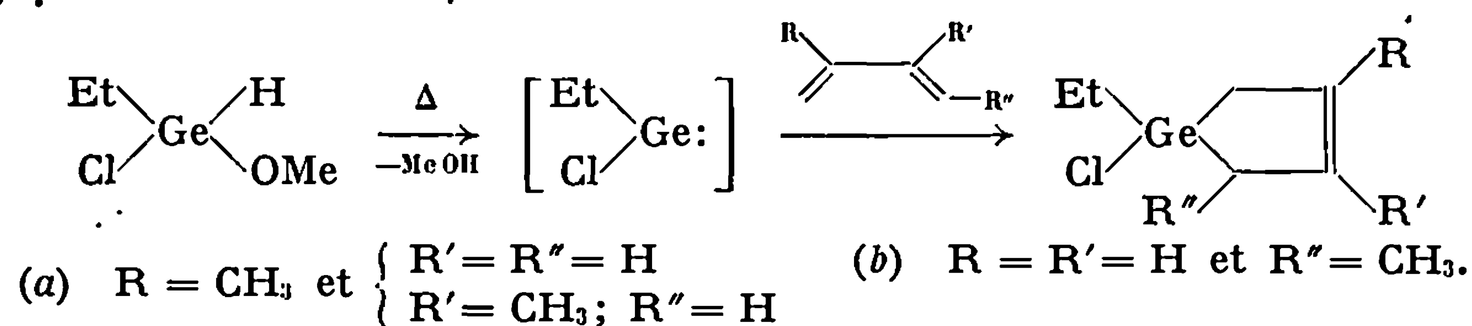
Pour notre part, grâce aux intermédiaires organiques mixtes du germanium divalent ΣΣ'Ge:, nous avons pu synthétiser toute une gramme de nouveaux germacyclopentènes du type



Ces « germylènes » s'obtiennent en effet aisément, par décomposition des alcoyl-(phényl) méthoxyhalogénogermanes Σ(X) (CH_3O)GeH (I) et des alcoyl-(phényl)méthoxygermanes Σ(CH_3O)$_2$ GeH (II) et Σ(CH_3O)GeH_2 (III) [(7), (8)] selon ΣΣ'(CH_3O)GeH → CH_3OH + ΣΣ'Ge:

Dans le cas des dérivés chlorés et alcoylés du type (I) R(Cl) (CH_3O) GeH, la décomposition est spontanée dès la température ordinaire; l'élimination de méthanol permet d'isoler un résidu visqueux constituant le germylène R(Cl) Ge sous forme associée (8). Nous avons confronté ce résidu germanié avec un léger excès d'isoprène, de diméthyl-2.3 butadiène-1.3, ou de pentadiène-1.3. Après quelques heures à 120° en tube scellé, un composé d'addition est isolé avec un rendement moyen de 90 %.

L'analyse spectrographique infragouge et R. M. N. confirme la formation de germa-1 cyclopentène-3 à substituants différents sur l'hétéroatome :



(*a*) R = CH_3 et { R' = R'' = H ; R' = CH_3; R'' = H } (*b*) R = R' = H et R'' = CH_3.

Les phénylhalogénogermylènes Φ(F) Ge, Φ(Cl) Ge, Φ(Br) Ge et Φ(I) Ge toujours préparés à partir des phénylhalogénométhoxygermanes du type (I)

TABLEAU.

	Σ.	Σ'.	Constantes physiques. Rdt (%) (*).	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Caractéristiques spectrales (**). I. R. $\nu_{C=C}$ (cm⁻¹).		R. M. N. δ_a.	δ_b.	δ_c.	
Σ, Σ' >Ge< CH₂—C(—H) (c) = CH₂—C—CH₃ ; (b) (a)	Et	Cl	81	100/15	1,5014	1,2701	1620	–	1,83	1,75	5,66	–
	Et	H	15	58/16	1,4870	1,1253	1635	ν_{Ge-H} : 2030	1,75	1,53	5,54	δ_{Ge-H} : 4,33
Σ, Σ' >Ge< CH₂—C—CH₃ = CH₂—C—CH₃ ; (b) (a)	Et	Cl	90	116/20	1,5056	1,2414	1650	–	1,75	1,83	–	–
	Et	OMe	12	92/14	1,4832	1,1441	1645	ν_{Ge-OC} : 1063	1,72	1,58	–	δ_{OMe} : 3,35
	Φ	F	78	124/15	1,5390	–	1640	–	1,78	1,86	–	J_{F-CH_2} : 11 Hz
	Φ	Cl	92	156/17	1,5610	–	1640	–	1,78	2,04	–	–
	Φ	Br	72	174/15	1,5820	–	1640	–	1,78	2,20	–	–
	Φ	I	35	80/4.10⁻¹	(F : 50°)	–	1635	–	1,77	2,36	–	–
	Φ	H	17	94/1,5	1,5605	–	1640	ν_{Ge-H} : 2045	1,74	1,82	–	δ_{Ge-H} : 4,78
	Φ	OMe	27	114/2	1,5420	–	1635	–	1,77		–	δ_{OMe} : 3,45
Σ, Σ' >Ge< (b) CH₂—C—H = (a) CH(CH₃)—C—H ; (c)	Et	Cl	73	112/37	1,4966	1,2442	1610	–	5,88	1,70	2,05	–
	Φ	Cl	67	144/15	1,5590	–	1600	–	6,0	2,02	2,26	–

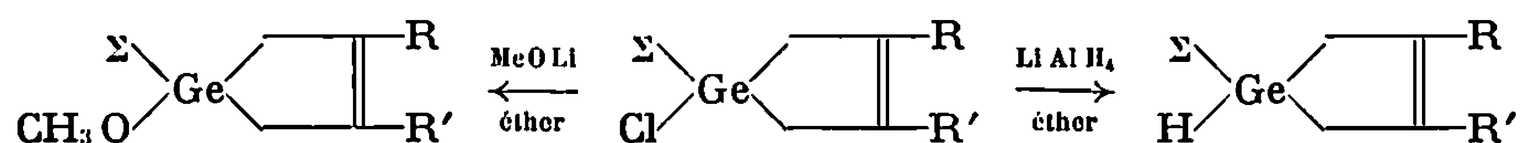
(*) Rendement de la synthèse directe germylène + diène.

(**) R. M. N. : déplacement chimique exprimé en 10^{-6} par rapport au TMS pris comme référence interne. Solvant : CCl_4.
I. R. : produits purs.

ont été confrontés en tube scellé à 120°C avec le diméthylbutadiène. Dans ce cas, les espèces divalentes Φ(F) Ge et Φ(Cl) Ge sont séparées sous forme huileuse par précipitation dans le pentane puis mélangées au diène. Leurs homologues bromés ou iodés doivent être par contre, utilisées à l'état naissant pour éviter leur polymérisation. Dans ces deux derniers cas, le mélange diène-phénylméthoxyhalogénogermane dans le benzène est porté directement à 120°C en tube scellé en présence d'une quantité catalytique de méthanolate de lithium dans le méthanol; les rendements en germacyclopentènes isolés sont légèrement inférieurs (*cf.* tableau).

Dans le cas enfin des méthoxygermylènes $\Sigma(CH_3O)Ge$ et hydrogermylènes Σ(H) Ge obtenus respectivement à partir des organométhoxygermanes des types (II) et (III), les rendements des additions sur le diméthylbutadiène sont nettement plus faibles que dans les cas précédents (Rdt moyen 10 à 20 %. Cela tient pour $\Sigma(CH_3O)Ge$ au faible pourcentage de $\Sigma(CH_3O)_2GeH$ obtenu lors de l'alcoxylation de $\Sigma(Cl)_2GeH$, par suite de la rapide décomposition de son précurseur, le méthoxychlorogermane $\Sigma(CH_3O)(Cl)GeH$ qui simultanément par l'intermédiaire de Σ(Cl)Ge conduit au chlorogermacyclopentène correspondant. La condensation de l'hydrogermylène Σ(H)Ge quant à elle, doit être réalisée *in situ* en traitant le mélange diène-méthoxygermane $\Sigma(CH_3O)GeH_2$ par un alcoolate qui provoque la décomposition de ce dernier. Le faible pourcentage de condensation du germylène sur le diène peut être ici attribué à sa forte tendance à la polymérisation conduisant au polygermane $-[\Sigma(H)Ge]_n-$ (I. R; ν_{GeH} : Σ = Et : 2 015 cm^{-1}; Σ = Φ : 2 020 cm^{-1}).

Les organo-1 méthoxy-1 germa-1 cyclopentènes sont par contre, plus aisément accessibles à partir des chlorogermacyclopentènes. La réduction des dérivés chlorés ou méthoxylés conduit également avec un excellent rendement aux germacyclopentènes à liaisons Ge—H :



(*) Séance du 22 décembre 1969.

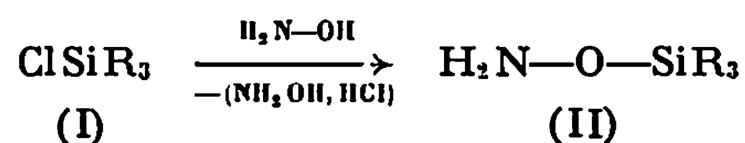
(1) V. F. Mironov et T. K. Gar, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 152, 1963, p. 1111.
(2) V. F. Mironov et T. K. Gar, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser Khim., 1966, p. 482.
(3) V. F. Mironov et T. K. Gar, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1965, p. 755.
(4) T. K. Gar et V. F. Mironov, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1965, p. 855.
(5) P. Mazerolles et G. Manuel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 327.
(6) P. Mazerolles et G. Manuel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 619.
(7) M. Massol, J. Satgé, P. Rivière et J. Barrau *Progress in organometallic chemistry*, éd. by M. I. Bruce and F. G. A. Stone, University of Bristol, 1969; H_3.
(8) M. Massol, J. Satgé, P. Rivière et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).

(*Laboratoire des Organométalliques,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention d'hydroxylamines et oximes siliciées.* Note (*) de M. **Émile Frainnet**, Mme **Françoise Duboudin**, M. **Christian Jarry** et Mlle **Françoise Dabescat**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs indiquent de nouvelles méthodes d'obtention d'hydroxylamines et d'oximes siliciées.

La synthèse d'hydroxylamines monosiliciées (II) proposée par U. Wannagat et J. Pump [1] consistait à faire agir, en milieu éthéré, un trialcoylchlorosilane (I) sur l'hydroxylamine libre :

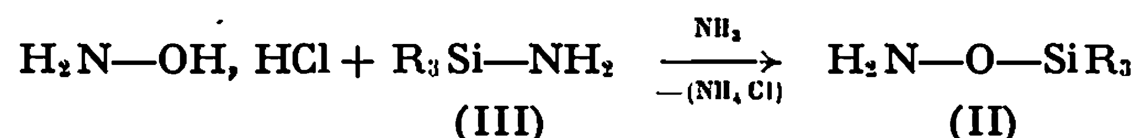


Cette méthode nécessitait, tout d'abord, l'isolement de l'hydroxylamine, NH_2OH, ce qui était réalisé par action sur le chlorhydrate d'hydroxylamine de *n*-BuONa en présence de *n*-BuOH [2]; l'hydroxylamine ainsi libérée était ensuite cristallisée et soigneusement débarrassée de l'alcool, *n*-BuOH, qui pouvait la souiller.

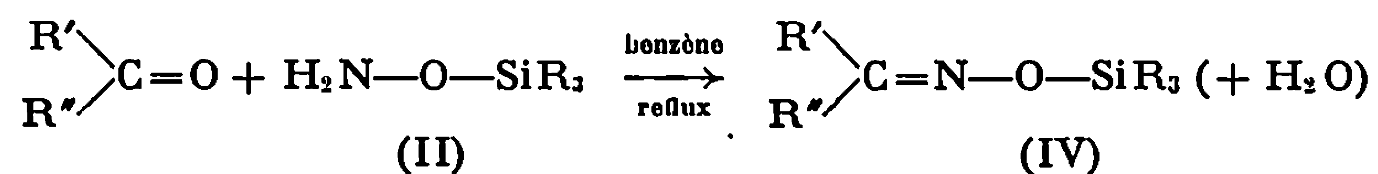
Pour les hydroxylamines monosiliciées ainsi obtenues, deux structures étaient, *a priori*, possibles : une structure N-siliciée ou une structure O-siliciée. U. Wannagat et O. Smrekar [3] établirent par voie physicochimique (infrarouge et R.M.N.) qu'il s'agit de la structure aminoxysilane (II).

Nous nous sommes proposés d'effectuer la synthèse de ces dérivés (II) directement à partir du chlorhydrate d'hydroxylamine, sans avoir à isoler l'hydroxylamine libre, composé d'ailleurs peu stable.

Nous avons observé que l'action d'une silylamine (III) sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence d'ammoniac et en autoclave, à la température ambiante, conduit à des dérivés dont les caractéristiques physicochimiques sont identiques à celles des aminoxysilanes (II) :



Nous avons, ensuite, envisagé l'action de ces hydroxylamines monosiliciées (II) sur des cétones et des aldéhydes afin d'obtenir les oximes correspondantes (IV) :



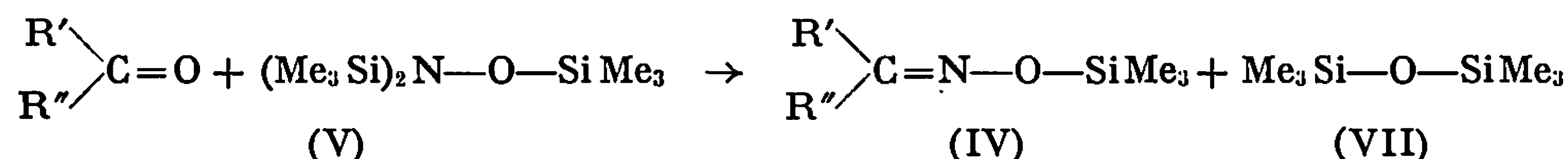
L'eau formée est éliminée, dès sa formation, par distillation azéotropique, ce qui permet d'obtenir les oximes siliciées (IV) avec des rende-

ments élevés; le recoupement de structure de ces dérivés a été effectué par comparaison aux oximes O-siliciées analogues synthétisées par d'autres voies [(4) à (7)].

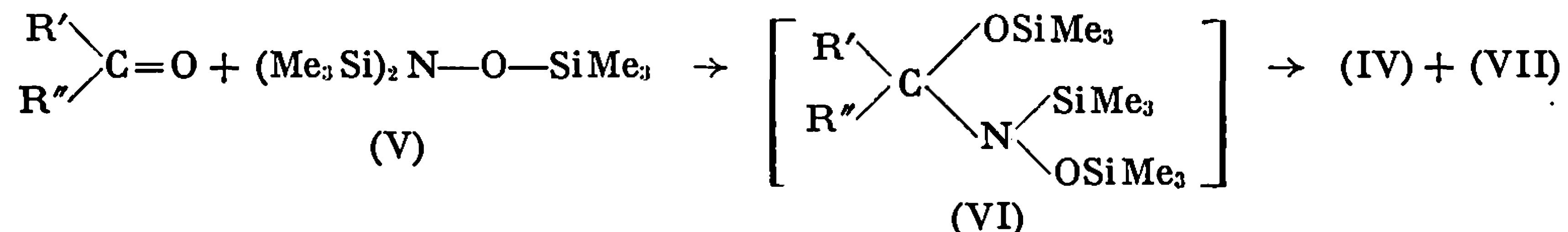
La formation d'oximes (IV) est bien en accord avec la structure aminoxysilane (II) retenue pour les hydroxylamines monosiliciées de départ; on sait, en effet, en série carbonée, que les hydroxylamines O-substituées, $H_2N—O—R'''$, conduisent, par action sur les cétones et les aldéhydes, à des oximes O-substituées $R'R''C=N—O—R'''$, alors que les hydroxylamines N-monosubstituées, $R'''NH—OH$, conduisent à des nitrones (8).

Dans la synthèse précédente des oximes siliciées (IV), l'élimination immédiate de l'eau formée est rendue nécessaire par la facilité d'hydrolyse des dérivés siliciés présents. De façon à éviter, à tout moment, la présence d'eau au cours de la synthèse des oximes nous avons alors essayé de les obtenir par action d'une hydroxylamine trisiliciée, telle que $(Me_3Si)_2N—O—SiMe_3$ (V) sur les aldéhydes et les cétones.

Nous avons ainsi constaté que (V) réagit très facilement avec les aldéhydes (en quelques minutes à la température ordinaire) et encore aisément avec les cétones (en quelques heures à chaud) en conduisant, avec d'excellents rendements, aux oximes siliciées (IV) :



On peut admettre, semble-t-il, que, dans un premier stade, (V) s'additionnerait au groupe carbonyle, ce qui engendrerait un dérivé instable (VI) se décomposant spontanément en oxime (IV) et siloxane (VII) :



Partie expérimentale. — A. *Hydroxylamines monosiliciés*, $H_2N—O—SiR_3$. — Dans un autoclave, refroidi à —40°, on introduit 0,2 mole de silylamine H_2NSiR_3, 0,22 mole H_2NOH, HCl, 200 cm^3 Et_2O et 7 cm^3 NH_3 liquide; l'autoclave est agité 12 h à température ambiante; par centrifugation et filtration le sel d'ammonium est éliminé, puis la solution est distillée.

Nous donnons dans l'ordre : R, Rdt, É ou F, n_D^{20} et d_4^{20}. — Me; 45 %; $É_{760}$ 110-120°; 1,4050; 0,857. — Et; 84 %; $É_{25}$ 80°; 1,4393; 0,890. — Pr; 88 %; $É_1$ 69°; 1,4440; 0,869. — Ph; 90 %; F 59°.

B. *Obtention d'oximes à partir de* $H_2N—O—SiR_3$. — On ajoute, lentement, 0,1 mole de $H_2N—O—SiR_3$ à un mélange de 0,1 mole de dérivé carbonylé $R'R''C=O$ (aldéhyde ou cétone) et de 140 cm^3 de benzène chauffé au reflux. La vitesse d'addition est définie par la vitesse d'éli-

mination de l'eau dans un appareil Dean et Stark; pour terminer, on isole l'oxime $R'R''C{=}N{-}O{-}SiR_3$ par distillation.

Nous donnons, R', R'', R, Rdt, É, n_D^{20}, d_4^{20}, durée de la réaction. — Et; Et; Pr; 78 %; $É_2$ 105°; 1,4430; 0,851; 4 h. — $(CH_2)_4$; Et; 82 %; $É_{25}$ 130°; 1,4615; 0,913; 3 h. — $(CH_2)_5$; Et; 79 %; $É_{15}$ 90°; 1,4646; 0,913; 6 h. — Ph; Me; Et; 75 %; $É_1$ 110°; 1,5072; 0,960; 5 h. — Ph; Ph; Et; 78 %; $É_1$ 155°; 1,5492; 1,012; 20 h. — $CH_3{-}(CH_2)_5$; H; Et; 66 %; $É_1$ 95°; 1,4432; 0,853; 5 h.

C. *Obtention d'oximes à partir de* $(Me_3Si)_2N{-}O{-}SiMe_3$. — La tris triméthylsilylhydroxylamine, $(Me_3Si)_2N{-}O{-}SiMe_3$ a été obtenue par divers auteurs [(3), (9)]; nous l'avons préparée par action de $Me_3Si{-}NEt_2$ sur le sulfate d'hydroxylamine (9).

Pour obtenir les oximes on fait un mélange équimoléculaire de dérivé carbonylé (aldéhyde ou cétone) et de $(Me_3Si)_2N{-}O{-}SiMe_3$. La durée de la réaction (suivie en infrarouge) varie de quelques minutes à quelques heures suivant le dérivé carbonylé. L'oxime siliciée $R'R''C{=}N{-}O{-}SiMe_3$ est isolée par distillation.

Nous donnons dans l'ordre : R', R'', température à laquelle est réalisée la réaction, durée, Rdt, É, n_D^{20}, d_4^{20}. — Me; Pr; 130°; 15 h; 83 %; $É_{25}$ 65°; 1,4200; 0,837. — $(CH_2)_4$; 135°; 4 h; 83,5 %; $É_{25}$ 99°; 1,4540; 0,922. — $(CH_2)_5$; 130°; 3 h; $É_{25}$ 100°; 1,4572; 0,928. — iso-Bu; Me; 130°; 6 h; 93 %; $É_{25}$ 72°; 1,4212; 0,833. — H; $CH_3(CH_2)_5$; 25°; 10 mn; 72 %; $É_{25}$ 100°; 1,4277; 0,846. — H; Ph; 25°; 10 mn; 82 %; $É_1$ 64°; 1,5148; 0,961.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) U. Wannagat et J. Pump, *Monatsh. Chem.*, 94, 1963, p. 141.
(2) C. de Witt Hurd et H. J. Brownstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 67.
(3) U. Wannagat et O. Smrekar, *Monatsh. Chem.*, 100, 1969, p. 750.
(4) B. N. Dolgov, Z. I. Sergeeva, N. A. Zubkova et M. G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.* 30, (10), 1960, p. 3347.
(5) Z. I. Sergeeva, Z. M. Matveeva et M. G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, (6), 1961, p. 2017.
(6) É. Frainnet et Mme F. Duboudin, 1er *Symposium international sur la Chimie des composés organiques du silicium*, Prague 1965, p. 342.
(7) É. Frainnet et Mme F. Duboudin, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1693.
(8) *a.* V. Grignard, *Traité de Chimie organique*, Masson, XV, 1948, p. 616; *b.* P. A. S. Smith, *Open-chain nitrogen compounds*, W. A. Benjamin, Inc., New-York, II, 1966, p. 8-9.
(9) K. Witke, P. Reich et K. Kriegsmann, *J. Organometal. Chem.*, 15, 1968, p. 37.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences,
33-*Talence, Gironde.*)

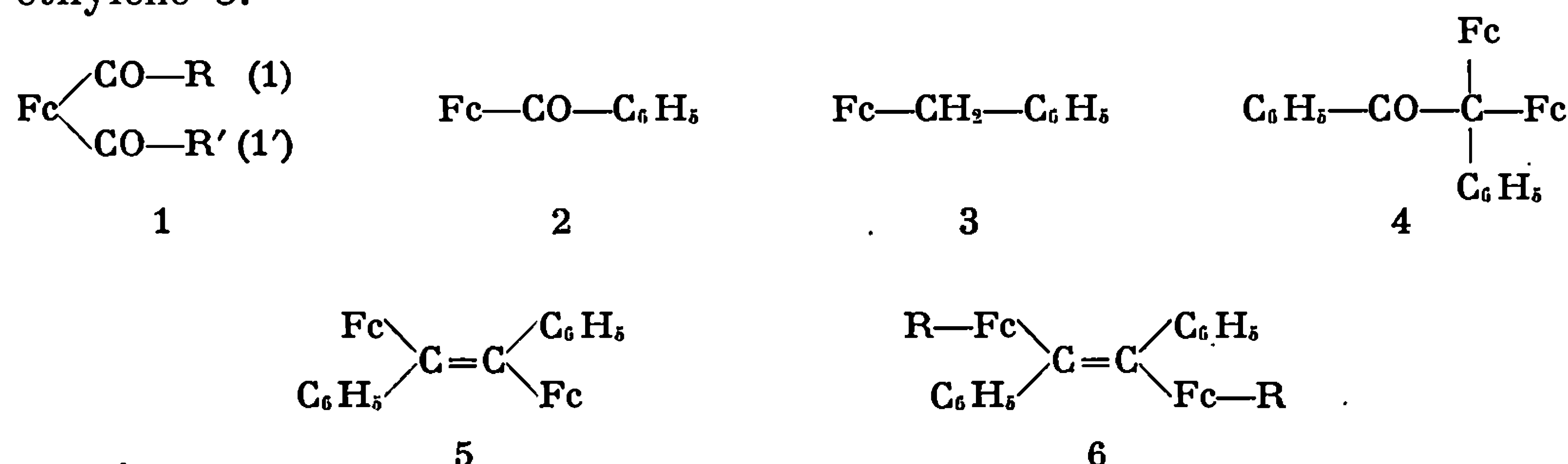
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des acyl-1 acyl-1′ ferrocènes. Structure des produits de duplication obtenus en réduisant les acyl-1 benzoyl-1′ ferrocènes par la méthode de Clemmensen.* Note (*) de M. **Henri Patin**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction selon Clemmensen des acyl-1 benzoyl-1′ ferrocènes conduit aux carbures attendus et à des bis-(alcoyl-1′ ferrocenyl)-1.2 diphényl-1.2 éthylènes. La structure des dérivés éthyléniques est établie par voie chimique et vérifiée par analyse physicochimique. Les résultats obtenus au cours de la réduction duplicative du benzoylferrocène et de l'éthyl-1 benzoyl-1′ ferrocène semblent montrer que le pinacol formé intermédiairement est susceptible de conduire directement aux éthyléniques.

Les alcyl-1 acyl-1′ ferrocènes sont réduits en carbures, par le mélange $LiAlH_4$-$AlCl_3$ et en alcools par KBH_4.

Nous avons signalé dans une Note précédente (¹) que les diacylferrocènes 1 ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis de la réduction de Clemmensen, selon la nature de R et R′. Lorsque les deux radicaux sont aliphatiques on obtient sans difficulté les carbures attendus; par contre, lorsque R ou R′ est le radical phényle, nous isolons à côté du carbure un autre composé.

Steinkopf et Wolfram (²) ont montré en série benzénique que la réduction de cétones par le zinc amalgamé, en milieu acide, pouvait conduire à des éthyléniques, des pinacols et des carbures saturés. Par réduction du benzoylferrocène 2, selon Clemmensen, Rausch et Adams (³) ont identifié à côté du benzylferrocène 3, la pinacolone 4 (⁴) et le diferrocényl-1.2 diphényl-1.2 éthylène 5.

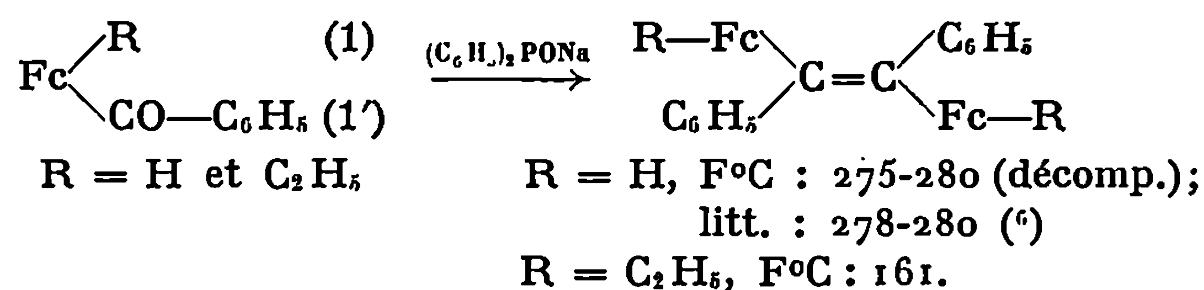


La réduction des dicétones 1, pour lesquelles R ou R′ est le noyau benzénique, nous a toujours conduit à un mélange de carbure et d'éthylénique du type 6 et nous n'avons jamais isolé de pinacolone.

La spectrographie de masse appliquée au composé 6 ($R = -CH_2-CH_2-C_6H_5$) et la détermination par osmométrie de la masse moléculaire de tous les éthyléniques 6 montrent qu'il y a duplication de la molécule de départ. La structure de ces composés a été établie par voie chimique pour $R = C_2H_5$, et dans les autres cas, en généralisant, après étude des spectres de R. M. N.

L'action du diphénylphosphinite de sodium sur l'éthyl-1 benzoyl-1′ ferrocène (⁵) nous a conduit à l'éthylénique 6 ($R = C_2H_5$) identique au

dérivé obtenu par réduction selon Clemmensen de l'acétyl-1 benzoyl-1' ferrocène (1, R = CH_3, R' = C_6H_5). Cette méthode a été employée par Pauson et Watts ([6]) pour préparer l'éthylénique 5.



R = H et C_2H_5 R = H, F°C : 275-280 (décomp.); litt. : 278-280 ([6]) R = C_2H_5, F°C : 161.

Notons que nous n'avons pu réduire jusqu'à présent ces éthyléniques. De plus, la caractérisation de la double liaison par les méthodes usuelles, se heurte à l'instabilité des dérivés du ferrocène en milieu oxydant. Cependant, tous les spectres de R. M. N. sont en accord avec la structure avancée.

Dans le tableau I figurent quelques caractéristiques des bis-(alcoyl-1' ferrocényl-1.2 diphényl-1.2 éthylènes.

TABLEAU I.

Composés 6 R.	Formules.	F (°C).		R. M. N. (*) : ($CDCl_3$) : Protons des cycles du ferrocène $\|\delta\|.10^{-6}$/Intensités relatives.		
—H	$C_{34}H_{28}Fe_2$	275-280 (décomp.)		3,13/4	3,96/4	4,03/8
		litt. : 274-276 ([3])	litt. ([3])	3,13/4	3,95/4	4,03/8
—C_2H_5	$C_{38}H_{36}Fe_2$	161		3,06/4	3,80/4	3,83/8
—C_3H_7	$C_{40}H_{40}Fe_2$	156		3,08/4	3,83/4	3,88/8
—C_4H_9	$C_{42}H_{44}Fe_2$	171		3,12/4	3,84/4	3,88/8
—$(CH_2)_2$—C_6H_5	$C_{50}H_{44}Fe_2$	142		3,12/4	3,85/4	3,88/8

(*) Spectromètre « Varian », A-60-A, 60 MHz.

L'étude des spectres R. M. N. des composés 6 prouve que dans tous les cas les groupements cétoniques substitués par une chaîne aliphatique ont été réduits en méthylènes. Cependant, la principale caractéristique de ces spectres consiste dans le fait qu'il apparaît deux triplets d'intensité 4, à champ plus élevé que les signaux des protons des cycles ferrocéniques substitués par un radical saturé. Nous pensons que cette protection importante des protons ferrocéniques en α de la double liaison est due à l'environnement et plus particulièrement à l'influence des noyaux phényle.

Il est probable que la duplication moléculaire qui s'effectue au niveau du carbonyle substitué par le noyau benzénique conduit à un pinacol. En milieu acide le pinacol est susceptible de se transposer en pinacolone par migration d'un noyau ferrocénique plus nucléophile que le benzène. Enfin, on peut admettre avec Goldberg et Mac Gregor ([7]) que la pinacolone est réduite en alcool secondaire et donne un ion carbonium, qui évolue ensuite vers l'éthylénique 6 après migration d'un noyau ferrocénique et déprotonation.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons préparé des pinacols et étudié leur transposition en milieu acide. La synthèse des pinacols a été réalisée

au départ du benzoylferrocène et de l'éthyl-1 benzoyl-1' ferrocène selon la méthode de Kharasch et Lambert [8]. La réduction duplicative du benzoylferrocène conduit à environ 50 % de pinacol. Ce dernier, très instable à l'air, est mis immédiatement en solution benzénique en présence de quelques gouttes de HCl concentré. Après 48 h nous constatons sa transposition partielle en pinacolone 4 [4] et la production de diferrocényl-1.2 diphényl-1.2 éthylène. La même série d'opération appliquée à l'éthyl-1 benzoyl-1' ferrocène, donne par contre uniquement le bis-(éthyl-1' ferrocényl)-1.2 diphényl-1.2 éthylène.

Ces résultats confirment le passage par un stade intermédiaire pinacol, très instable, qui pourrait conduire selon un processus qui reste à définir aux éthyléniques.

Si la réduction par le zinc amalgamé constitue un moyen d'accès facile aux carbures lorsque les deux substituants sont aliphatiques, les alcoyl-1 benzyl-1' ferrocènes s'obtiennent quantitativement par réduction des dicétones correspondantes au moyen du mélange $LiAlH_4$-$AlCl_3$ [9]. D'autre part, l'action de KBH_4 sur une solution méthanolique de dicétone conduit avec d'excellents rendements aux alcools. Le tableau II rassemble les caractéristiques des carbures et des alcools qui n'ont pas encore été publiés.

TABLEAU II.

Fc—(CH(X)—R)—1, (—CH(X)—R')—1'

R.	R'.	X = OH. Formule.	F (°C).	X = H. Formule.	É (°C/mmHg).
CH_3	C_3H_7	$C_{16}H_{22}FeO_2$	71	$C_{16}H_{22}Fe$	129/0,5
C_2H_5	C_6H_5	$C_{20}H_{22}FeO_2$	115	$C_{20}H_{22}Fe$	182/0,4
C_3H_7	C_6H_5	$C_{21}H_{24}FeO_2$	119	$C_{21}H_{24}Fe$	187/0,3
CH_3	CH_2—C_6H_5	$C_{20}H_{22}FeO_2$	90	$C_{20}H_{22}Fe$	178/0,2
C_2H_5	CH_2—C_6H_5	$C_{21}H_{24}FeO_2$	104	$C_{21}H_{24}Fe$	180/0,2
C_3H_7	CH_2—C_6H_5	$C_{22}H_{26}FeO_2$	92	$C_{22}H_{26}Fe$	192/0,3

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) R. Dabard et H. Patin, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1153.
(2) W. Steinkopf et A. Wolfram, *Ann. Chem.*, 430, 1923, p. 113.
(3) M. D. Rausch et D. L. Adams, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 4144.
(4) N. Weliky et E. S. Gould, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2742.
(5) H. Patin et R. Dabard, *Tetrahedron Letters* (à paraître).
(6) P. L. Pauson et W. E. Watts, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2990.
(7) S. I. Goldberg et M. L. Mc Gregor, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2568.
(8) M. S. Kharasch et F. L. Lambert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2315.
(9) K. Shlogl, A. Mohar et M. Peterlik, *Monaish. Chem.*, 92, 1961, p. 921.

(*Laboratoire de Chimie organique E,*
Faculté des Sciences,
quai Dujardin, 35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens sur les cétones et les alcools α-fluorés.* Note (*) de MM. **Elias Elkik**, **Maurice Le Blanc** et **Aulindo Vailatti**, présentée par M. Henri Normant.

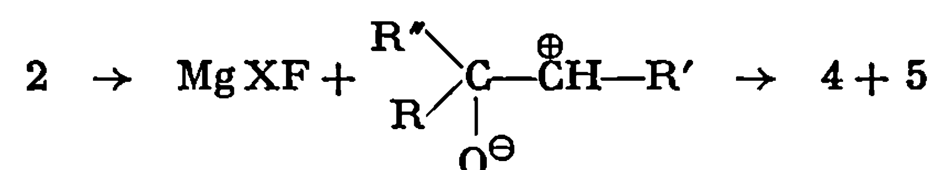
Les cétones et alcools α-fluorés peuvent conduire, par action des organomagnésiens, à des produits non fluorés résultant d'une élimination d'halogénure de magnésium et d'un réarrangement du squelette carboné. Les conditions expérimentales et la nature des produits formés ont été précisées.

La préparation des cétones α-fluorées par action des organomagnésiens sur les fluoroesters avait conduit, dans notre laboratoire [(1), (2)], à des produits accessoires dont les conditions de formation méritaient d'être précisées. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de l'action des magnésiens sur les cétones fluorées préalablement isolées.

Les fluorocétones 1 subissent très facilement l'addition des magnésiens avec formation d'alcoolates fluorés 2. Mais les fluorhydrines correspondantes sont obtenues en quantités très faibles ou nulles si la réaction est effectuée à la température ordinaire, contrairement aux chlorhydrines qui sont isolables dans ces conditions [(3), (4)]. C'est seulement lorsque la réaction est faite à — 3o°, par addition inverse et en hydrolysant immédiatement après la fin de cette addition, à la même température, que ces fluorhydrines peuvent être obtenues comme seuls produits formés.

Une fois isolées, les fluorhydrines sont stables et ne se déshydratent pas très facilement, malgré leur fonction alcool tertiaire [(5), (6)]. En milieu basique, elles réagissent beaucoup plus lentement que les chlorhydrines pour donner les époxydes attendus (6).

Les alcoolates fluorés 2, au contraire, sont très instables et subissent aisément une élimination d'halogénure de magnésium pour conduire aux cétones 4 et 5 par migration anionique du groupement R ou R″. Cette transposition était connue dans le cas des cétones chlorées [(3), (7)] et des aldéhydes chlorés (4). Elle semble nettement moins facile que dans le cas du fluor. Ainsi le fluor, habituellement assez inerte, se trouve être remarquablement mobile sous l'influence du magnésium agissant comme acide de Lewis. Le mécanisme proposé est identique à celui déjà admis [(2), (8)], le passage par un époxyde ayant été rejeté [(2), (4)] :

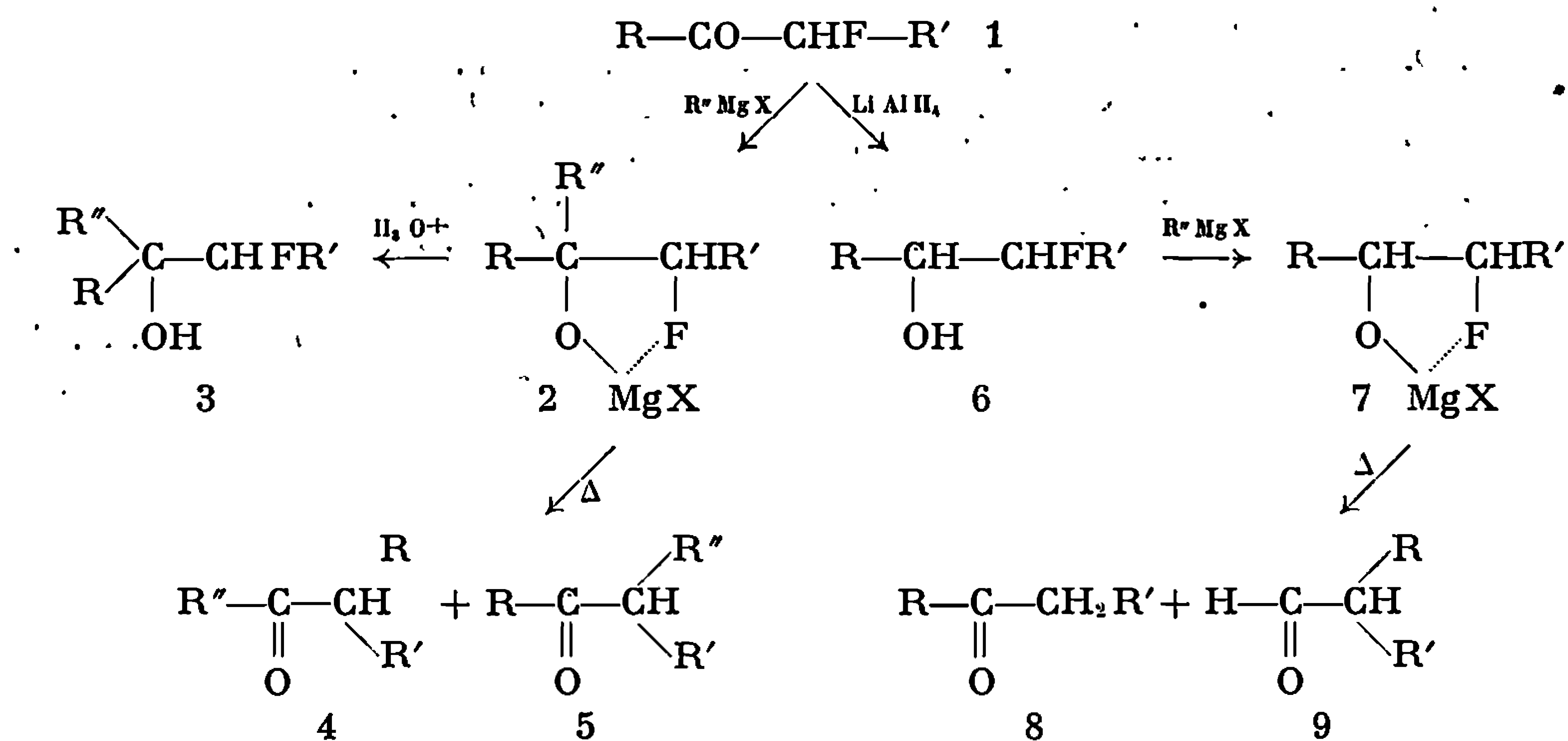


Un échange entre le fluor et l'halogène du magnésien avant addition de celui-ci sur le carbonyle est peu vraisemblable dans les conditions

utilisées : un mélange $Ph—CO—CH_2F + MgBr_2$ dans l'éther n'a pas montré d'échange avant plusieurs heures à 0° (R.M.N.).

Les mêmes phénomènes se produisent avec les fluorhydrines à fonction alcool secondaire 6, facilement obtenues à partir des cétones 1 par action de $LiAlH_4$. Elles ont des propriétés voisines de celles des fluorhydrines 3 en milieu basique ([6]) et ne se déshydratent pas ([9]). L'action des magnésiens les transforme en alcoolates 7, qui conduisent, dans les mêmes conditions que 2, aux produits 8 et 9, par migration de H ou R.

L'ensemble des résultats ainsi obtenus est groupé dans le tableau suivant :



2	(*a*)	R = Ph,	R′ = H,	R″ = Et,	X = Br	→ 4 : 100 %,	5 : 0
	(*b*)	R = Ph,	R′ = Me,	R″ = Et,	X = Br	→ 4 : 100 ,	5 : 0
	(*c*)	R = Et,	R′ = Me,	R″ = Me,	X = I	→ 4 : 40 ,	5 : 60 %
7	(*d*)	R = Ph,	R′ = Me,	R″ = Et,	X = Br	→ 8 : 10 ,	9 : 90
	(*e*)	R = Et,	R′ = Me,	R″ = Et,	X = Br	→ 8 : 93 ,	9 : 7

Les pourcentages d'isomères 4-5 et 8-9 sont conformes aux résultats attendus pour une transposition de type pinacolique.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Une solution éthérée de magnésien (1 mole) est introduite goutte à goutte dans une solution éthérée de cétone (ou d'alcool) fluorée (1 mole) en maintenant la température à —30°. Une hydrolyse immédiate à la même température conduit à la fluorhydrine. Une hydrolyse après un chauffage à reflux d'une heure conduit au mélange de dérivés carbonylés non fluorés. Les produits utilisés ou obtenus dans ces réactions étaient déjà connus [([1]), ([2])], et ont été identifiés par leurs spectres infrarouge et R.M.N. Les pourcentages d'isomères 4-5 ou 8-9 ont été déterminés par R.M.N. ou C.P.V. (pour 2*c* et 7*e*).

Le complexe 2 (ou 7) est donc stable à —30°, et, à cette température l'élimination de MgXF est pratiquement nulle, tout au moins lorsque le fluor n'est pas en position benzylique ([2]).

A la suite de ces résultats nous avons réexaminé la réaction des magnésiens sur les esters α-fluorés à — 60°, réaction qui nous avait conduit aux cétones précédentes, avec comme sous-produits (5 à 10 %) des alcools tertiaires fluorés (2). En fait, lorsque cette température est maintenue jusqu'au début de l'hydrolyse on n'observe pas la formation de ces alcools fluorés.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) H. ASSADI-FAR, *Thèse de Doctorat d'Université*, Paris, novembre 1968.
(2) E. ELKIK et H. ASSADI-FAR, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) M. TIFFENEAU et B. TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 941.
(4) A. KRATTIGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 222.
(5) E. D. BERGMANN et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4174.
(6) E. ELKIK, M. LE BLANC et A. VAILATTI, Résultats non publiés.
(7) O. SACKUR, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1092.
(8) F. BERGMANN et A. KALMUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4137.
(9) F. BERGMANN, A. KALMUS et E. BREUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4540.

(*Laboratoire de Chimie, E. N. S.,*
24, *rue Lhomond,* 75-*Paris,* 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Augmentation de l'autodiffusion superficielle du cuivre en présence de chlore chimisorbé.* Note (*) de MM. **François Delamare** et **Gordon E. Rhead**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont mesuré par des observations de transport de masse le coefficient d'autodiffusion superficielle D_s du cuivre en présence de chlore chimisorbé, dans une gamme de températures comprises entre 387 et 952°C. Ce coefficient est de 10^3 à 10^4 fois supérieur à celui qui correspond au cuivre propre. Ces résultats sont discutés dans l'hypothèse de l'existence d'un composé d'adsorption mixte bidimensionnel et de sa fusion.

Des études récentes sur l'effet d'une couche chimisorbée sur l'autodiffusion superficielle d'un métal [(1), (2), (3)] ont suggéré l'existence de couches liquides bidimensionnelles qui se traduisent par des coefficients d'autodiffusion extrêmement élevés (pouvant atteindre environ 1 $cm^2.s^{-1}$). Cette hypothèse se justifie par la récente mise en évidence (en particulier, par la technique de diffraction d'électrons de basse énergie) de couches d'adsorption qui sont de véritables composés bidimensionnels (4) et dont la structure s'apparente à celle du composé tridimensionnel correspondant. La température de fusion de cette couche bidimensionnelle serait légèrement inférieure à celle du composé massif (2).

Dans le cadre de ces notions théoriques, nous avons été amenés à l'étude des systèmes métal-halogène chimisorbé en raison des bas points de fusion des halogénures correspondants. Nous présentons ici les résultats relatifs au système cuivre-chlore.

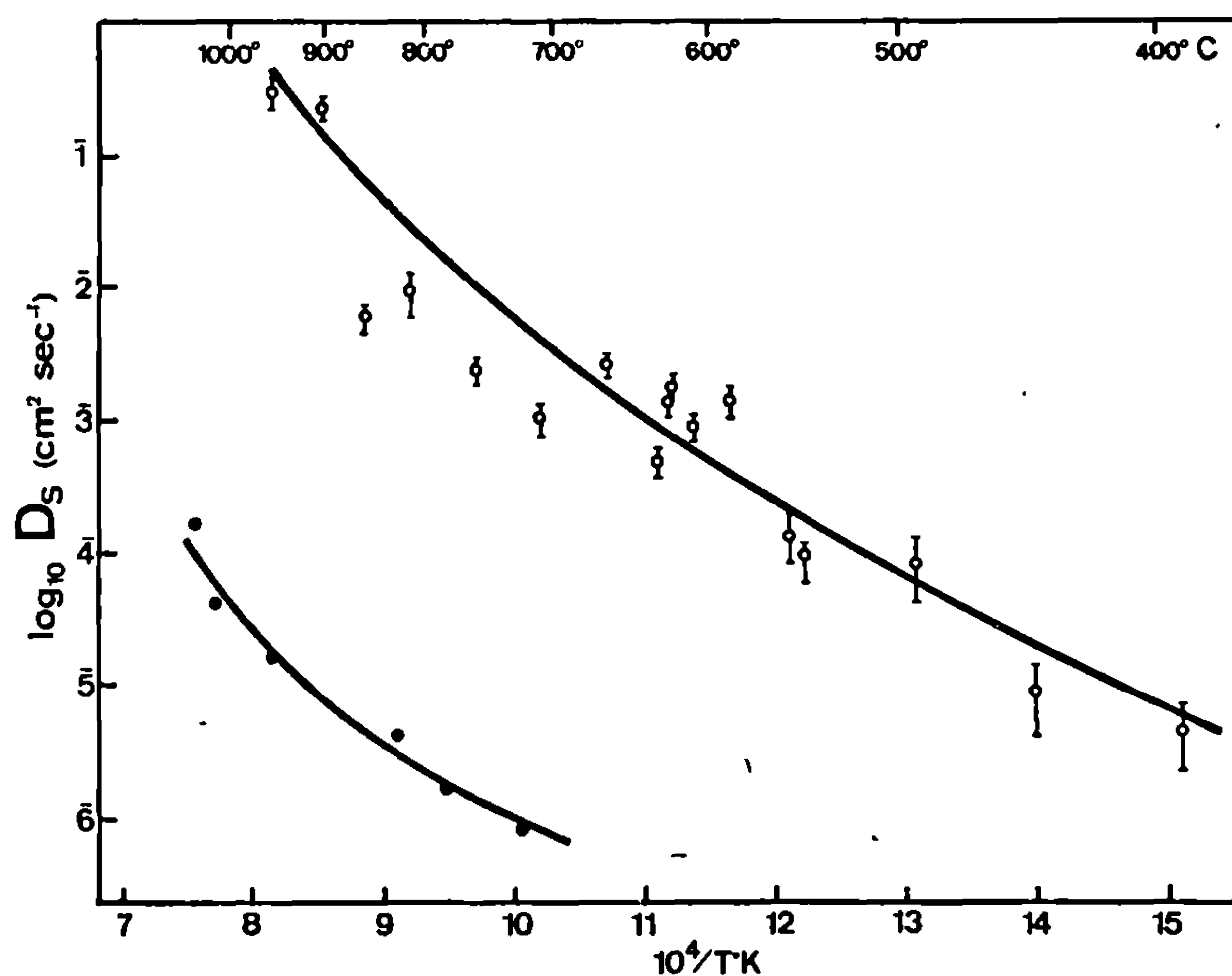
Le calcul du coefficient d'autodiffusion superficielle D_s a été fait par mesure de l'élargissement des sillons de joints de grain qui, selon la théorie de Mullins (5), suit la loi

$$W_s = 4,6\,(Bt)^{\frac{1}{4}}, \tag{1}$$

W_s étant la distance séparant les bosses qui se forment de chaque côté du joint de grain, t la durée de l'expérience; B est l'expression $D_s\gamma\Omega^2\nu/kT$ dans laquelle D_s est le coefficient d'autodiffusion superficielle, γ l'énergie superficielle du métal, Ω le volume atomique du métal considéré, ν la densité superficielle des atomes de ce métal et kT l'énergie thermique.

L'expérience consiste donc à porter un échantillon de cuivre polycristallin à la température T, dans une atmosphère dont la teneur en chlore est inférieure à celle qui correspond à la formation du composé

massif, de telle façon que l'on se trouve dans des conditions de chimisorption, à l'exclusion de la formation du composé tridimensionnel. Dans le but de fixer le potentiel chimique du chlore à une valeur correspondant à de telles conditions, nous avons essayé de le produire par dissociation thermique du chlorure d'hydrogène, en employant des mélanges gazeux hydrogène-chlorure d'hydrogène, technique analogue à celle utilisée pour l'étude de la chimisorption du soufre à partir de mélanges gazeux hydro-



Autodiffusion superficielle du cuivre.

● cuivre propre [réf. (⁵)];

○ cuivre en présence de chlore chimisorbé (cette étude).

gène-sulfure d'hydrogène (⁶). Mais quelles que soient les proportions du mélange, nous avons toujours obtenu la formation du composé tridimensionnel (le chlorure cuivreux) sur les échantillons. Ceci s'explique par le fait que la réaction de recombinaison $H + Cl \rightarrow HCl$ est beaucoup plus lente que la réaction inverse, ce qui a pour effet d'augmenter la teneur en chlore de l'atmosphère au niveau de l'échantillon.

En définitive, nous avons adopté la méthode suivante : durant l'expérience, l'échantillon est placé à proximité immédiate d'une nacelle contenant du chlorure cuivreux et ce, à une température supérieure de 2 à 3°C à celle du chlorure. De cette façon, le potentiel chimique du chlore adsorbé est fixé à une valeur juste inférieure à celle qui correspond à la formation du composé tridimensionnel, que la dissociation du chlorure cuivreux se produise dans la phase gazeuse, ou bien à la surface de l'échantillon, comme cela a été suggéré à propos du fluorure cuivreux (⁷).

Les échantillons, en feuille de cuivre Johnson-Matthey 99,999 % d'environ 8×8×0,2 mm, sont recristallisés pendant environ 60 h à 1000°C sous hydrogène purifié à l'aide d'une fuite à palladium; puis ils sont polis électrolytiquement de façon à ce que leur surface ne présente plus la moindre trace de sillon de joints de grains. L'expérience de diffusion s'effectue dans un tube en silice, sous un lent courant d'argon purifié par passage dans un four à vapeur de magnésium; l'argon entraîne la vapeur du chlorure cuivreux fraîchement préparé [8] au-dessus de l'échantillon. A la fin de l'expérience, le chlorure cuivreux, puis l'échantillon sont soumis à une trempe; ce dernier est alors examiné à l'aide d'un microscope à objectif interférentiel du type Baker-Mirau. La mesure de la largeur W_s des sillons s'effectue à l'aide d'un micromètre oculaire.

En l'absence de toute donnée sur l'énergie superficielle du cuivre en présence de chlore chimisorbé, les calculs de D_s à partir de l'équation (1) ont été effectués en adoptant la valeur constante de 500 ergs/cm², qui semble vraisemblable pour une surface avec couche d'adsorption. Cette incertitude peut se traduire par une erreur systématique d'un facteur d'environ 2 dans la valeur calculée de D_s.

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure, où nous avons porté les valeurs de $\log_{10} D_s = f(1/T)$. Chaque point y représente la moyenne des mesures effectuées sur une vingtaine de sillons de joints de grains. Nous y avons aussi porté, à titre de comparaison, les valeurs relatives à l'autodiffusion superficielle du cuivre propre [9]. On peut constater que la présence de chlore augmente considérablement D_s par rapport à ces dernières. Entre 700 et 952°C, la présence de chlore augmente D_s d'un facteur compris entre 10^3 et 10^4. Pour des températures supérieures à 952°C, les mesures se sont révélées impossibles à cause de la formation d'un dépôt de cuivre sur l'échantillon. Notons que les résultats, quoique étant bien reproductibles, présentent une certaine dispersion; la courbe tracée a été obtenue à l'aide de la méthode des moindres carrés.

Nous avons implicitement admis que l'augmentation de diffusivité constatée est due à la formation d'une couche d'adsorption. En effet, il est possible d'interpréter nos résultats dans le cadre des hypothèses de la formation d'une couche d'adsorption mixte et de sa fusion. Cette couche mixte, formée d'atomes de cuivre et d'atomes de chlore, formerait un composé bidimensionnel qui semble avoir été mis en évidence par Dagoury [10]. Sa fusion se produirait à une température inférieure à la température de fusion du substrat. Selon les idées déjà présentées [[1], [2], [3]], les valeurs de D_s supérieures à 3.10^{-4} cm²/s correspondraient au domaine d'existence de cette monocouche liquide. Dans le cas particulier du système cuivre-chlore adsorbé, la température de fusion superficielle serait inférieure à 580°C. La dispersion des résultats ne permet pas de bien préciser cette température mais la valeur très basse que nous sommes

amenés à lui attribuer est compatible avec les points de fusion des halogénures correspondants et justifie nos hypothèses de départ. Des mesures sont en cours pour étendre ce travail à d'autres systèmes métal-halogène.

(*) Séance du 12 janvier 1970.
(1) J. HENRION et G. E. RHEAD, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 958.
(2) G. E. RHEAD, *Surface Sci.*, 15, 1969, p. 353.
(3) J. HENRION et G. E. RHEAD, *Thomas Graham Memorial Symposium Diffusion Processes*, University of Strathclyde, Glasgow, 1969 (à paraître, Gordon and Breach éd.).
(4) J. BÉNARD, *Catalysis Reviews*, 3(1), 1969, p. 93.
(5) W. W. MULLINS, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 333.
(6) J. BÉNARD, J. OUDAR et F. CABANÉ-BROUTY, *Surface Sci.*, 3, 1965, p. 359.
(7) J. GILLARDEAU, R. HASSON et J. OUDAR, *J. of Crystal Growth*, 2, 1968, p. 149.
(8) R. B. MASSON et J. H. MATTHEWS, *J. Phys. Chem.*, 29, 1925, p. 1379.
(9) N. A. GJOSTEIN, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 221, 1961, p. 1039.
(10) G. DAGOURY, *Thèse*, Faculté des Sciences d'Orsay, 1969.

(Laboratoire de Chimie appliquée,
Faculté des Sciences,
Université de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution au calcul statistique du facteur g de Kirkwood pour les liquides polaires purs.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Greffe** et **Jean Barriol**, présentée par M. Georges Champetier.

Le facteur g de Kirkwood est calculé par un modèle statistique à quatre dipôles voisins placés dans un cavité sphérique à l'extérieur de laquelle le milieu est traité comme un continu. Les résultats obtenus sont consignés dans un abaque valable pour un certain nombre de liquides polaires purs.

La théorie moléculaire des diélectriques liquides conduit à la relation classique de Onsager [1] en introduisant le facteur g de corrélation de Kirkwood [2] qu'elle ne permet pas de calculer. Ce calcul devient possible au moyen d'un modèle simplifié proposé ici qui est intermédiaire entre le modèle de Onsager d'une molécule unique enrobée dans un diélectrique continu et celui de Frohlich [3] où le nombre des molécules enrobées est suffisamment élevé pour atteindre des propriétés macroscopiques. Ce modèle consiste à prendre un groupe de 4 molécules enrobées dans un milieu continu et qui a été choisi suffisamment petit pour pouvoir traiter exactement leurs interactions dipolaires en même temps qu'il est le plus petit groupe dont la symétrie soit suffisamment élevée pour convenir à la représentation d'un liquide isotrope (tenseur de 2e ordre de révolution).

Dans une première présentation du modèle on considère donc quatre dipôles non polarisables, de moment dipolaire μ, situés aux sommets d'un tétraèdre régulier indéformable. Leur distance commune est posée égale à r. Le calcul s'effectue en l'absence de champ extérieur.

En attribuant l'indice 1 à l'intérieur de la cavité et l'indice 2 à l'extérieur, la fonction de partition s'écrit

$$Z = \iint e^{-\frac{1}{kT}(U_1+U_{12}+U_2)}\, d\tau_1\, d\tau_2,$$

U_1 est l'énergie potentielle des quatre dipôles dans la configuration correspondant à l'élément de volume de l'espace des phases $d\tau_1$;

U_{12} leur énergie potentielle d'interaction avec le milieu extérieur simultanément dans la configuration $d\tau_2$;

U_2 l'énergie potentielle du milieu extérieur dans la configuration $d\tau_2$;

$$Z = Z_2 \int \left\langle e^{-\frac{U_{12}}{kT}} \right\rangle_2 e^{-\frac{U_1}{kT}}\, d\tau_1 \qquad \text{avec} \quad Z_2 = \int e^{-\frac{U_2}{kT}}\, d\tau_2.$$

Or, en étendant à ce cas le calcul fait pour un ensemble macroscopique [(3), (4)] :

$$\left\langle e^{-\frac{U_{12}}{kT}} \right\rangle_2 \mathrel{\overset{-}{=}} e^{-\frac{F_{12}}{kT}} = e^{\frac{\lambda M^2}{2kT}},$$

où

F_{12} est l'énergie libre d'interaction d'une configuration donnée de l'intérieur de la cavité avec l'extérieur;

$$\lambda = \frac{2(\varepsilon_0 - 1)}{a^3(2\varepsilon_0 + 1)},$$

a est le rayon de la cavité [3];

ε_0 la constante diélectrique statique du liquide;

M^2 est le carré du moment total de la cavité dans la configuration $d\tau_1$.

Finalement :

$$Z = Z_2 \int e^{-\frac{1}{kT}\left(U_1 - \frac{\lambda M^2}{2}\right)} d\tau_1.$$

Le facteur de corrélation g est donné par

$$\langle M^2 \rangle = 4g\mu^2 = \frac{Z_2 \int M^2 e^{-\frac{1}{kT}\left(U_1 - \frac{\lambda M^2}{2}\right)} d\tau_1}{Z_2 \int e^{-\frac{1}{kT}\left(U_1 - \frac{\lambda M^2}{2}\right)} d\tau_1}.$$

g apparaît donc comme une fonction de ε_0, d'une part, et de $(\mu^2/r^3/kT)$ d'autre part, en admettant une relation entre le rayon de la cavité a et la distance intermoléculaire r. Cette relation n'est pas la même pour chaque espèce moléculaire. Mais dans le cas où l'on considère des molécules sphériques elle ne tient alors plus compte que de la possibilité d'un mouvement de rotation concerté des 4 molécules dans la cavité ainsi que la possibilité de leurs mouvements de rotation propre : la structure localement compacte envisagée ici est corrigée par un facteur couramment admis par la description de l'état liquide [5]. On aboutit finalement à la relation $a^3 = 1{,}52\, r^3$.

Afin de calculer les intégrales de l'expression de g on suppose maintenant que chaque dipôle au lieu de pouvoir prendre toutes les orientations possibles ne peut en prendre que 12, situées de façon isotrope dans l'espace. Ces directions sont fixées pour les quatre dipôles de telle sorte que parmi les 20 736 (12^4) configurations d'orientation possibles sur lesquelles vont s'étendre les sommations on puisse compter les configuration les plus stables. On démontre que celles-ci sont au nombre de 6 et qu'elles correspondent à un moment résultant nul.

Les calculs deviennent alors possibles au calculateur électronique. On estime l'écart entre ce calcul à un nombre fini de directions et le calcul exact en le testant sur des résultats que l'on connaît *a priori*; les valeurs moyennes des composantes du moment résultant, les relations entre $\langle M^2 \rangle$ et $\langle M^4 \rangle$, etc. Les écarts restent de l'ordre de grandeur de la précision que donne l'ordinateur employé ici [6].

Les résultats sont consignés dans la figure 1.

Le réseau d'abaques permet de déduire la valeur de g pour les corps polaires en fonction de ε_0 et de $(\mu^2/r^3)/kT$. A un corps donné, à une tempé-

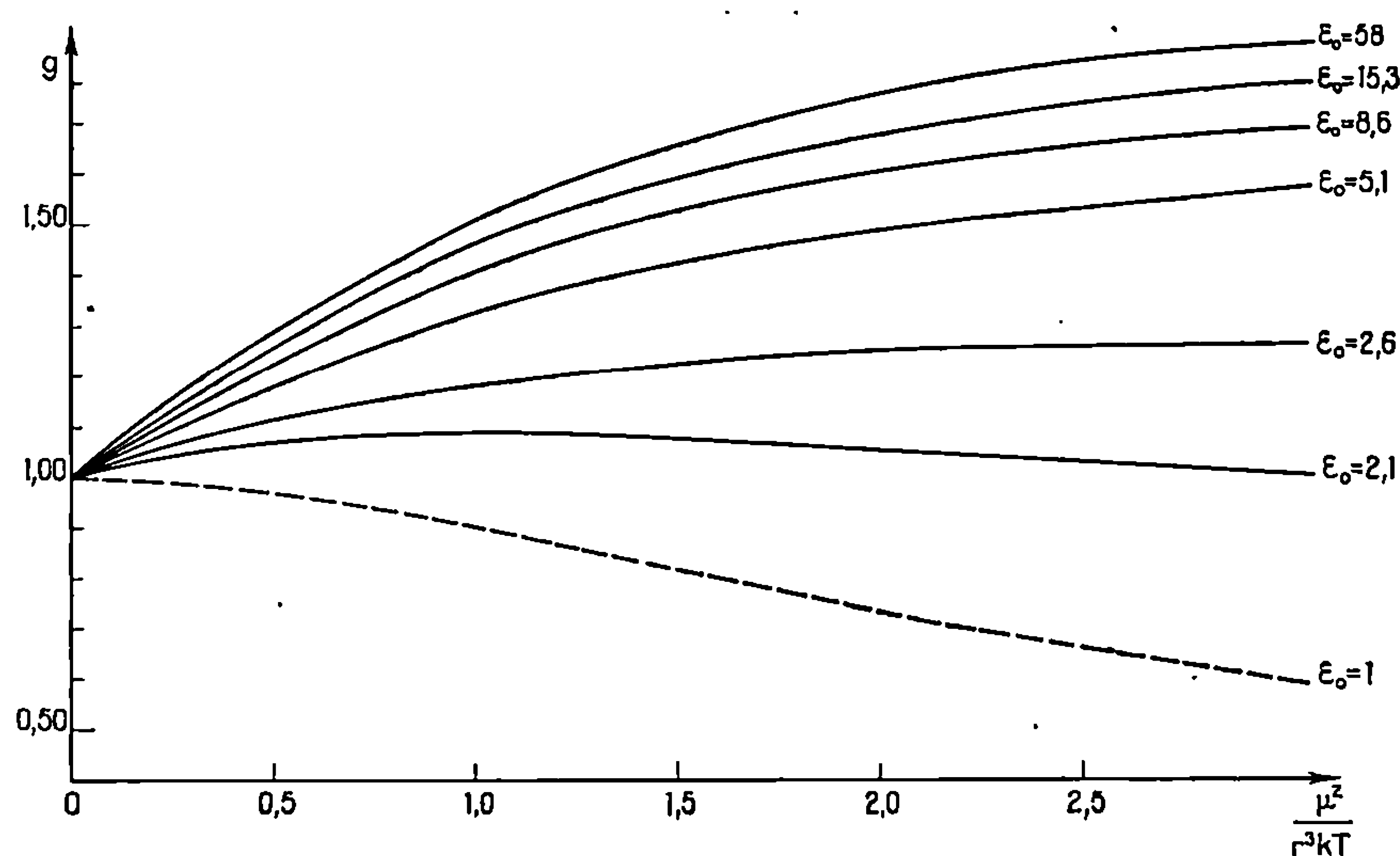


Fig. 1.

rature donnée, correspond un point de graphique. La distance intermoléculaire r est déduite du rapport M/d en attribuant au liquide une structure localement compacte corrigée par le coefficient d'expansion 1,225 ([5]). Les résultats trouvés pour un certain nombre de corps sont consignés dans la figure 2.

T = 300°K.

	ε_0.	$\frac{\mu^2}{r^3 kT}$.	g.
Chloroforme	4,81	0,155	1,06
Bromoforme	4,30	0,198	1,07
Bromure de tertiobutyle	10,15	1,11	1,46
Acétone	21,10	1,43	1,60
Pyridine	12,3	1,57	1,60
Tétrahydrofuranne	7,50	0,45	1,20
Benzonitrile	25,65	2,30	1,74
Nitrométhane	37,5	2,86	1,81
Acétonitrile	36,8	3,70	1,81

Fig. 2.

Le calcul paraît satisfaisant pour les molécules approximativement sphériques (chloroforme, bromoforme, bromure de tertiobutyle). Il paraît moins satisfaisant pour les molécules anisotropes auxquelles il attribue un coefficient g trop élevé. Mais il ne semble pas certain, en effet, que pour de telles molécules la distribution des directions des dipôles soit boltzmanienne, même si l'agitation thermique est grande. Par ailleurs, il faut sûrement envisager dans ces cas-là un modèle plus dilaté que celui construit ici.

Des améliorations portant sur le traitement de la polarisabilité, le nombre de voisins et le cas des mélanges nécessitant l'emploi d'une fonction de grande partition sont en cours.

Les courbes déjà obtenues confirment que les comportements des liquides polaires sont d'autant plus voisins que les liquides ont une constante diélectrique plus élevée. Pour les liquides faiblement polaires, le comportement est notablement différent. On a porté en pointillé la courbe $\varepsilon_0 = 1$ (soit $\lambda = 0$) qui est, en réalité, la courbe qui rassemblerait les résultats pour tous les liquides polaires en fonctions de $\mu^2/r^3 kT$ si on négligeait l'interaction des dipôles avec leur environnement ($U_{12} = 0$).

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) L. ONSAGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1486.
(2) J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 911.
(3) H. FROHLICH, *Theory of Dielectrics*, Oxford Clarendon Press, 1958.
(4) J. BARRIOL et J. L. GREFFE, *J. Chim. Phys.*, 66, n° 1, 1969, p. 154.
(5) E. A. MOELWYN-HUGHES, *Physical Chemisiry*, Pergamon Press, 1957.
(6) « I. B. M. » 1800 de l'École Nationale Supérieure des Industries chimiques.

(*Laboratoire de Chimie théorique,*
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 22,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du palladium sur la réduction du pentoxyde de vanadium* (1). Note de MM. **Claude Blejean**, **Pierre Boutry** et **Roger Montarnal**, présentée par M. Georges Champetier.

La vitesse de réduction par l'éthylène ou l'*o*-xylène du pentoxyde de vanadium est considérablement accrue par l'addition de palladium. La réduction peut ainsi être aisément effectuée à basse température, ce qui permet d'accéder sélectivement à un composé réduit nouveau, signalé indépendamment récemment par d'autres auteurs mais dans un mélange de phases obtenu par réduction de V_2O_5.

L'influence de l'incorporation de métaux sur la réduction d'oxydes minéraux est étudiée par de nombreux auteurs [(2), (3)]. L'intérêt pratique et fondamental des travaux portant sur V_2O_5 résulte des rapports certains, quoique encore mal connus, existant entre la réductibilité de cet oxyde en présence de divers réactifs et son activité catalytique dans l'oxydation complète ou ménagée de ces réactifs. Les températures pour lesquelles se manifestent réduction et catalyse sont en général de l'ordre de 350 à 450°C. L'addition de certains composés exerce une influence considérable sur la vitesse (et la sélectivité éventuellement) de ces phénomènes; ainsi l'incorporation de platine permet d'observer un abaissement important des températures de réduction et de catalyse avec le réactif d'hydrogène [(4), (5)]. Le présent travail traite de l'influence de l'addition de composés du palladium sur la vitesse de réduction de V_2O_5 par les réactifs éthylène et *o*-xylène.

Le pentoxyde de vanadium était préparé par décomposition thermique, sous courant d'air, du métavanadate d'ammonium. La poudre obtenue était mise en suspension dans un volume d'eau minimal contenant la quantité calculée d'une solution de nitrate de palladium dans l'acide nitrique. Après évaporation à 120°C de l'eau excédentaire, la pâte obtenue était extrudée, puis activée par chauffage à 400°C sous courant d'air pendant 2 h. Dans ces conditions le vanadium est sous forme de V_2O_5 et le palladium sous forme de PdO; nous caractériserons la teneur en additif par le pour-cent de palladium métallique. Les solides résultants présentaient une surface comprise entre 6 et 8 m^2/g et un volume poreux total voisin de 0,26 ml/g.

La réduction était conduite en régime dynamique dans un réacteur tubulaire en « pyrex » dans lequel était placé le solide sous forme d'extrudés de diamètre 3 mm et de longueur 5 mm. L'expérimentation a été effectuée à 320°C avec 3 % d'*o*-xylène dans l'hélium et à 250°C avec 15 % d'éthylène dans l'hélium. Les vitesses de passages des gaz étaient assez élevées pour que la baisse de concentration des réactifs à la sortie soit inférieure à 10 % et que l'on puisse considérer que tout le solide était placé dans des conditions voisines.

La réduction du solide, suivie par dosage chimique du V^{4+}, est présentée en fonction du temps dans les figures 1 et 2 pour les deux réactifs considérés. Dans le cas de l'*o*-xylène, un bilan sur les produits oxygénés, analysés par chromatographie en phase gazeuse, recoupait les mesures. On constate que l'allure des courbes de réduction est la même avec ou sans palladium et qu'une forme sigmoïde ne se manifeste pas pour les temps de réduction utilisés. Dans le cas de l'*o*-xylène, l'effet accélérateur est observé entre 0 et 0,05 % de palladium, valeur qui permet une augmentation de vitesse initiale d'un facteur 8 à 10; pour des teneurs plus élevées en palladium

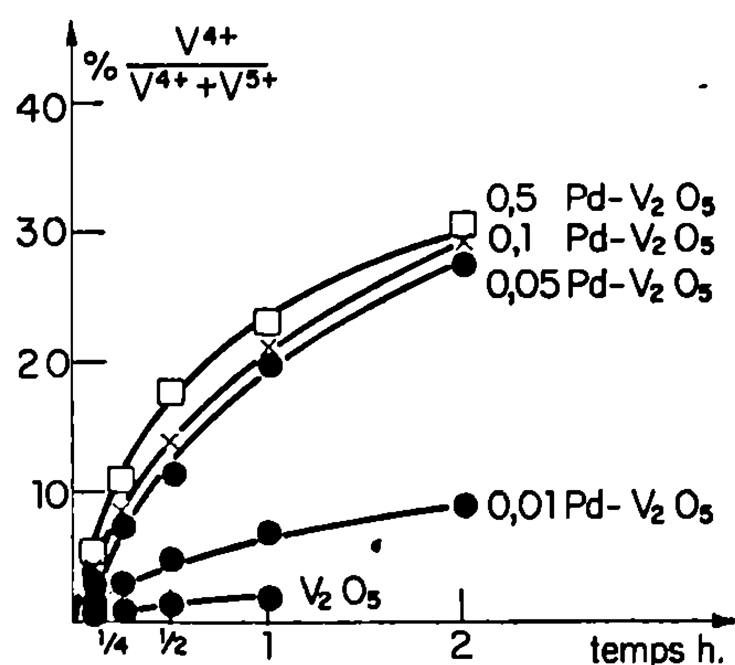


Fig. 1.

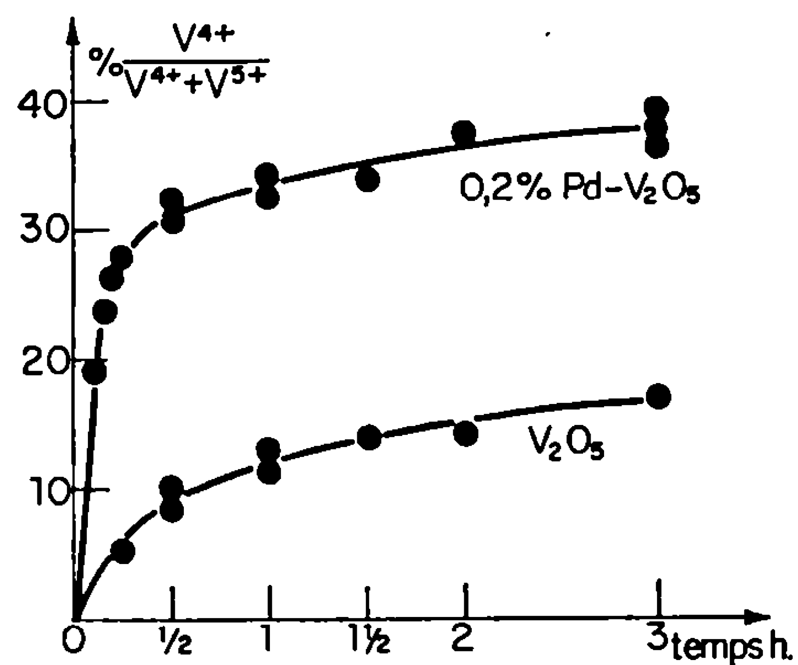


Fig. 2.

Fig. 1. — Réduction par l'*o*-xylène.

Fig. 2. — Réduction par l'éthylène.

l'accroissement de vitesse tend à se saturer. Dans le cas de l'éthylène, l'accroissement de vitesse initiale est de l'ordre de 7 pour 0,2 % de palladium.

L'évolution structurale des solides a été suivie parallèlement par diffraction X et les hauteurs de pics des différents composés sont portées dans les figures 3 et 4 en fonction du temps de réduction. Deux phases cristallines apparaissent essentiellement dans nos conditions : la phase V_2O_5 (suivie par son pic le plus intense pour $d = 4{,}38$ Å) et une phase nouvelle obtenue lors de la réduction et signalée indépendamment récemment par Sata [6] et Théobald [7]. Cette phase n'est actuellement repérée que par son diagramme de diffraction X qui est différent de ceux, très nombreux, décrits dans la littérature pour les oxydes de vanadium. La figure 5 met en évidence deux raies fortes pour 4,16 et 3,23 Å et une raie faible pour 2,56 Å; en outre, un léger épaulement près de 3,23 Å peut être attribué à une raie faible à 3,20 Å; ce composé sera appelé phase A [8]. Son évolution est suivie sur les figures 3 et 4 par le pic à 3,23 Å car le pic à 4,16 Å est trop proche de celui à 4,09 de V_2O_5 et ne permet pas de séparation nette pour les faibles pourcentages de A. L'allure des courbes d'évolution structurale est en bon accord avec celle fournie par les dosages chimiques

et définit les conditions favorables à l'obtention de la phase A. Les figures 2 et 4 en particulier montrent que la phase A reste prépondérante pour un long intervalle de durée de réduction et qu'elle est obtenue avec une bonne pureté après 3 h en partant de 0,2 % Pd-V_2O_5 (*fig.* 5); aucun des pics principaux des composés connus de degré d'oxydation supérieur ou égal à 3 n'apparaît, sauf, faiblement, le pic à 4,38 Å de V_2O_5. La phase A n'est obtenue par Sata, à partir de V_2O_5, au bout de 20 h à 300° que mélangée à V_2O_5 et B (les pics de ces composés sont de l'ordre de 30 % des pics de A). Cette difficulté d'accès à la phase A, en partant de V_2O_5, seul semble

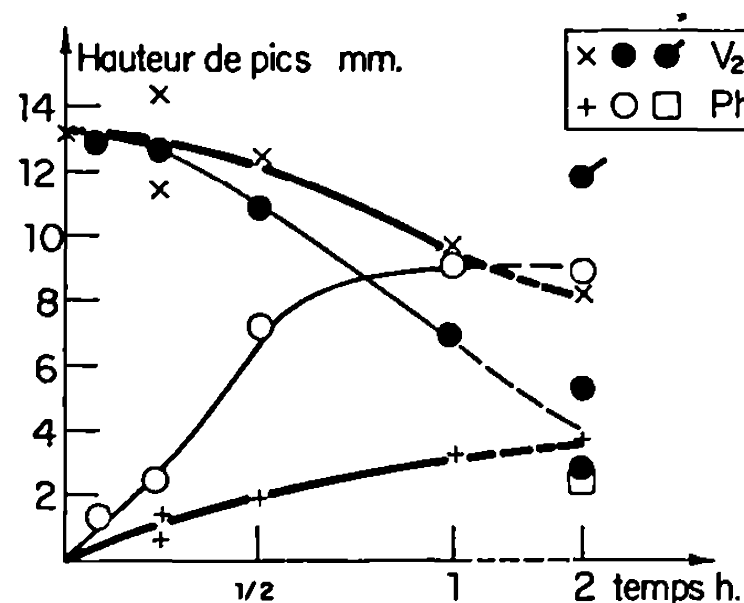


Fig. 3.

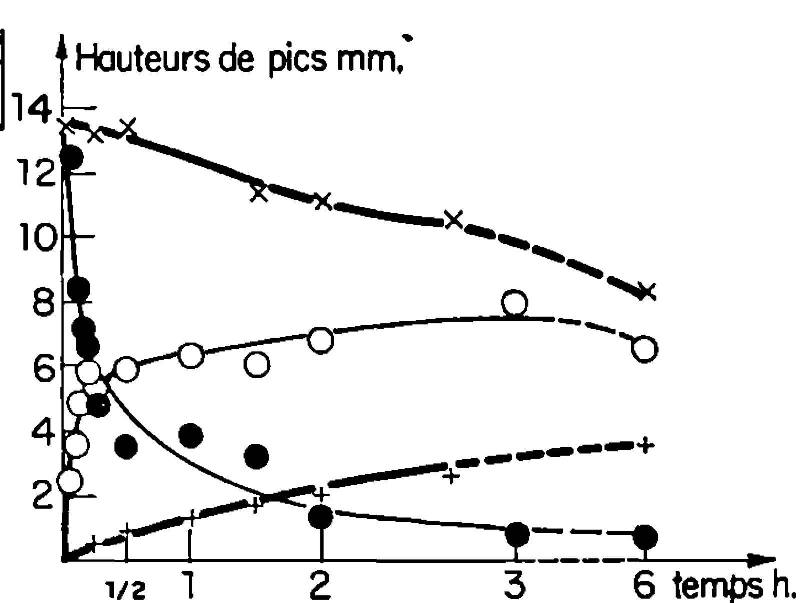


Fig. 4.

Fig. 3. — Réduction par l'*o*-xylène.

●′□ 0 % Pd; ▬▬ 0,01 % Pd; —— 0,2 % Pd.

Fig. 4. — Réduction par l'éthylène.

▬▬ 0 % Pd; —— 0,2 % Pd.

se retrouver dans les résultats de Théobald qui n'obtient cette phase (appelée E) au-dessous de 400°, « que mélangée à V_2O_5 ou B et non isolée à l'état pur ». Il semble qu'il faille l'attribuer à l'emploi de températures trop élevées, utilisées pour réduire V_2O_5, difficilement réductible à basse température. La réduction, au-dessus de 380°, de V_2O_5 avec ou sans palladium ne nous a d'ailleurs pas permis d'obtenir la phase A, mais les composés V_6O_{13}, B, V_2O_4, V_2O_3, etc.

Enfin, il est connu que l'oxyde de palladium se réduit aisément par l'hydrogène à 100°. Nous avons vérifié qu'il se réduit plus rapidement encore aux températures utilisées, par l'éthylène et l'*o*-xylène et avec une vitesse nettement plus rapide que celle des solides V_2O_5 additionnés d'oxyde de palladium.

La réduction très rapide de PdO par les réactifs utilisés conduit à invoquer l'action du métal pour le phénomène d'accélération de la réduction de V_2O_5. L'interprétation de l'effet de palladium peut s'inscrire alors dans le contexte de l'influence exercée par certains métaux de transition sur la réduction des oxydes. Dans le cas de la réduction par H_2 par exemple, on invoque à la fois l'activation de l'hydrogène chimisorbé sur le métal ([4])

et l'influence du contact métal-oxyde pour accélérer la vitesse de formation des germes [([2]), ([3])]. Dans notre cas, le processus limitatif essentiel pourrait être la germination, ce qui est parfaitement cohérent avec le rôle attribué au palladium; la chimisorption aisée des réactifs éthylène et *o*-xylène sur le palladium peut évidemment être invoquée. L'effet de saturation observé en fonction du pourcentage de palladium dans le cas de l'*o*-xylène (*fig.* 1) traduirait l'apparition d'un processus limitatif plus lent que la vitesse propre de germination, ou l'influence d'une mauvaise dispersion de PdO aux pourcentages élevés.

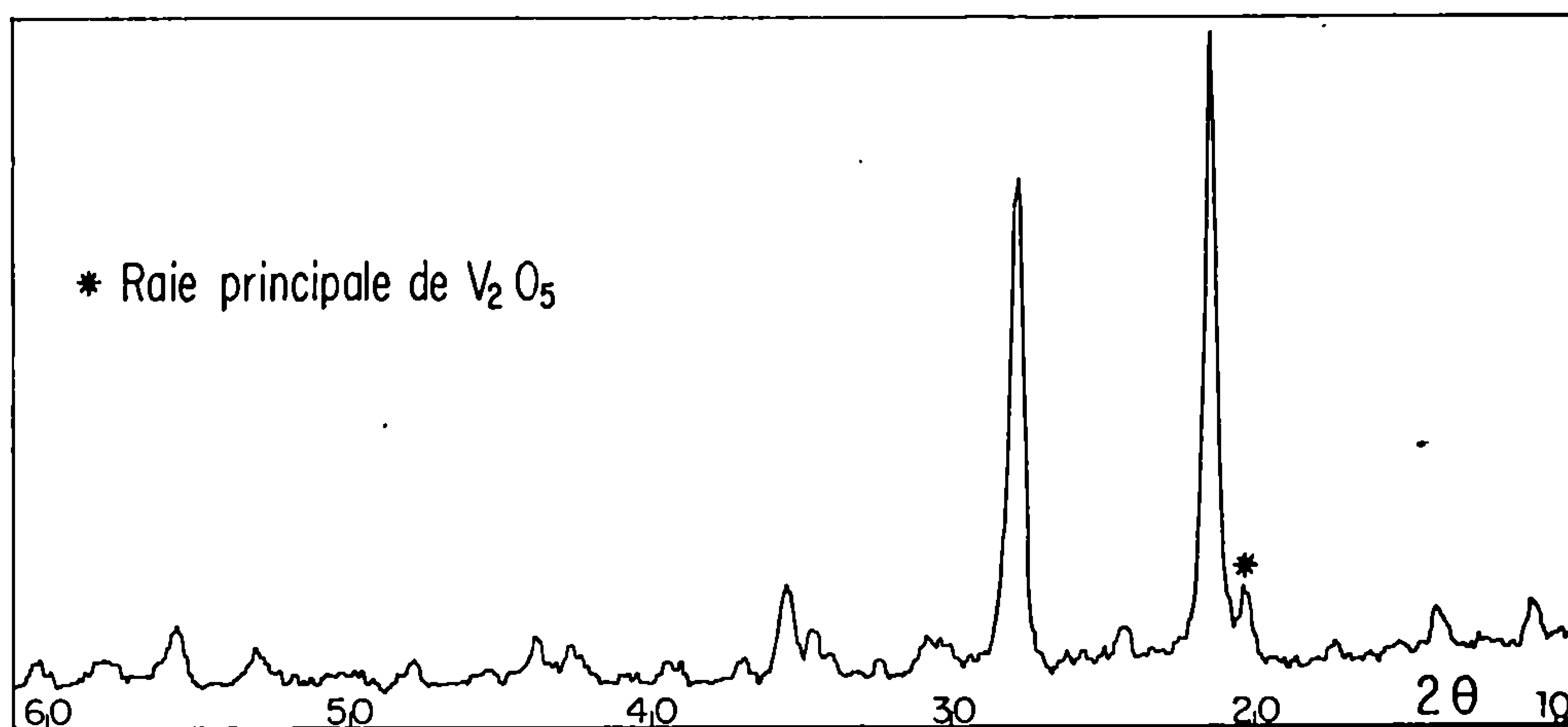


Fig. 5. — Diagramme Debye-Scherrer (CuK_α) de la phase A obtenue par réduction par l'éthylène à 250° de 0,2 % Pd-V_2O_5.

En conclusion : le travail présenté fournit un nouvel exemple d'accélération de la vitesse de réduction d'oxyde par un métal de transition. Dans ce cas précis, l'accroîssement de vitesse de réduction dû au palladium permet en outre d'obtenir à basse température la phase réduite A de façon très sélective.

Les diagrammes de diffraction ont été réalisés dans le laboratoire de Mme Chenebaux.

([1]) Document retiré du pli cacheté n° 15.176, déposé le 9 avril 1969, ouvert à la demande des auteurs le 22 décembre 1969.

([2]) V. V. Boldyrev et A. S. Ermolaev, *Zh. fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 2562-2570.
([3]) W. Verhoeven et B. Delmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1966, p. 3065.
([4]) N. I. Il'chenko et V. A. Yuza, *Katal Katat. Akad. Nauk. Ukr. S. S. S. R.*, 2, 1966, p. 132-188; N. I. Il'chenko, *Kin. i. Katal*, 8, n° 1, 1967, p. 215-217.
([5]) N. I. Il'chenko, V. A. Yuza et V. A. Roiter, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 172, n° 1, 1967, p. 133.
([6]) T. Sata, E. Komada et Y. Ito, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 71, 1968, p. 643-647.
([7]) F. Théobald et J. Bernard, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 60.

(*Institut Français du Pétrole,*
1 *et* 4, *avenue de Bois-Préau,* 92-*Rueil-Malmaison,*
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tensions de diffusion entre solutions saturées aqueuses de chlorure de potassium et solutions étalons aqueuses.* Note (*) de MM. **Gérard Douhéret** et **Georges Duranthon**, présentée par M. Georges Champetier.

Une analyse récente consacrée à la détermination des tensions de diffusion se développant au sein d'une cellule galvanique, comprenant une électrode de référence à jonction liquide [1] a montré la nécessité, en dehors de quelques approximations inévitables, de connaître la tension de diffusion établie entre une solution aqueuse d'activité ionique connue, dite étalon, et le liquide de remplissage de l'électrode de référence, dans des conditions expérimentales bien fixées.

En effet, on arrive à une relation du type

$$({}^{x}\Phi''_{\pm})_{l} = ({}^{r}\Phi''_{\pm})_{j} - {}^{r,x}\delta(\Phi''_{\pm})_{\mathrm{V}} - \frac{k}{z.\mathcal{F}}({}^{r,x}\mathrm{D}_{\pm})_{j,l} - \frac{1}{z.\mathcal{F}}\,{}^{r,x}\delta\mu_{i}^{\ominus}, \qquad (1)$$

$({}^{r}\Phi''_{\pm})_{l}$: valeur expérimentale de la tension de diffusion entre une solution contenant le soluté l, considérée par rapport à un état de référence x, et une solution de jonction déterminée, considérée par rapport à l'état de référence r;

$({}^{r}\Phi''_{\pm})_{j}$: tension de diffusion entre une solution contenant le soluté j (état de référence r) et la même solution de jonction que ci-dessus;

${}^{r,x}\delta(\Phi''_{\pm})_{\mathrm{V}}$: variations de la tension de diffusion au travers de la membrane vitreuse, entre les deux phases du processus expérimental;

k : produit RT ln 10;

$({}^{r,x}\mathrm{D}_{\pm})_{j,l}$: paramètre de transition, déterminé expérimentalement, destiné à opérer la liaison entre valeurs apparente et exacte de l'activité de l'espèce i;

${}^{r,x}\delta\mu_{i}^{\ominus}$: variation du potentiel chimique normal de l'espèce ionique concernée (ici, l'ion hydrogène), entre les états de référence r et x.

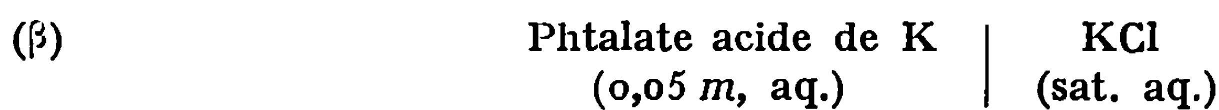
Si ces derniers sont identiques, le terme ci-dessus est nul; on peut supposer par ailleurs que la variation ${}^{r,x}\delta(\Phi''_{\pm})_{\mathrm{V}}$ est faible, voire négligeable. Il reste que, pour accéder à $({}^{x}\Phi''_{\pm})_{l}$, la connaissance de $({}^{r}\Phi''_{\pm})_{j}$ est requise, outre celle de $({}^{r,x}\mathrm{D}_{\pm})_{j,l}$, qui ne pose *a priori* aucun problème particulier.

On voit que, si la première phase du processus expérimental fait intervenir une solution étalon, par exemple un tampon du N. B. S., il est nécessaire de connaître la tension de diffusion à l'interface

(α) Solution étalon | Solution de jonction

Cette dernière solution consiste généralement en une solution saturée aqueuse de KCl. La littérature n'explicite généralement pas les valeurs de ces tensions. fréquemment englobées sous le terme unique $\mathcal{E}^{\ominus}_{Hg;\,Hg_2Cl_2}$.

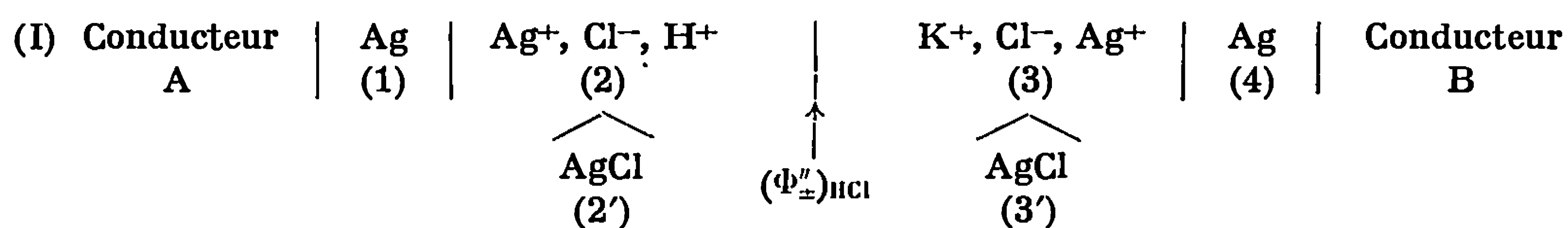
Seuls, Bates ([2]) et Picknett ([3]) donnent respectivement les valeurs calculées de la tension de diffusion à l'interface

(β) 
Phtalate acide de K (0,05 *m*, aq.) | KCl (sat. aq.)

Il nous est donc apparu nécessaire de déterminer expérimentalement les valeurs de telles tensions de diffusion. Les solutions étalons choisies ont été le phtalate acide de potassium (0,05 *m*, aq.) et le borate de sodium en solution aqueuse 0,01 *m*. Les mesures ont été menées au moyen d'un électromètre « E. I. L. Vibron » 33 B-2, à différentes températures : 35, 25 et 15°C. Le processus comprend deux phases, la première étant la détermination de la tension de diffusion à l'interface

(γ) 
HCl (0,1 *m*, aq.) | KCl (sat. aq.)

On a tout d'abord utilisé la cellule galvanique :


(I) Conducteur A | Ag (1) | Ag^+, Cl^-, H^+ (2) [AgCl (2')] | ↑ $(\Phi''_{\pm})_{HCl}$ | K^+, Cl^-, Ag^+ (3) [AgCl (3')] | Ag (4) | Conducteur B

L'enthalpie libre électrochimique du système est

$$(2)\quad \Delta\tilde{G}_I = \mathcal{F}.({}^1\varphi - {}^A\varphi) + {}^{1,2}\delta\tilde{\mu}_{Ag^+} + {}^{2,2'}\delta\tilde{\mu}_{Ag^+} + {}^{2,2'}\delta\tilde{\mu}_{Cl^-} + \mathcal{F}.(\Phi''_{\pm})_{HCl} + \mathcal{F}.({}^3\varphi - {}^2\varphi) + {}^{3,4}\delta\tilde{\mu}_{Ag^+} + {}^{3',3}\delta\tilde{\mu}_{Ag^+} + {}^{3',3}\delta\tilde{\mu}_{Cl^-} + \mathcal{F}.({}^B\varphi - {}^4\varphi).$$

Le passage des potentiels électrochimiques $\tilde{\mu}_i$ aux potentiels chimiques μ_i, et l'additivité des potentiels électriques internes, ${}^n\varphi$, permettent d'écrire :

$$(3)\quad \Delta\tilde{G}_I = \mathcal{F}.({}^B\varphi - {}^A\varphi) + {}^{2,3}\delta\mu_{Cl^-} + \mathcal{F}.(\Phi''_{\pm})_{HCl},$$

compte tenu du fait que l'on a

$$(4)\quad {}^{1,2'}\delta\mu_{Ag^+} = {}^{4,3'}\delta\mu_{Ag^+}$$

et

$$(5)\quad {}^{2'}\mu_{Cl^-} = {}^{3'}\mu_{Cl^-},$$

$\Delta\tilde{G}_I$ est nulle à l'équilibre, lorsque la cellule galvanique ne débite pas, soit

$$(6)\quad \Delta\tilde{G}_I = \Delta G_I + \mathcal{F}.({}^B\varphi - {}^A\varphi).$$

La tension électrique réversible de la cellule (I) est donc :

(7) $$U_I = \frac{\Delta G_I}{\mathcal{F}} = ({}^{A}\varphi - {}^{B}\varphi) = \frac{1}{\mathcal{F}}\,{}^{2,3}\delta\mu_{Cl^-} + (\Phi''_\pm)_{HCl}.$$

Cette équation devient finalement

(8) $$(\Phi''_\pm)_{HCl} = U_I - \frac{k}{\mathcal{F}}\log\frac{{}^{3}a_{Cl^-}}{{}^{2}a_{Cl^-}} - \frac{1}{\mathcal{F}}\,{}^{2,3}\delta\mu^{\ominus}_{Cl^-},$$

le dernier terme étant nul lorsque, de part et d'autre de l'interface, le solvant, la température et la pression sont identiques.

TABLEAU.

Tensions de diffusion à l'interface (α).

Solutions....	HCl 0,1 m.			Phtalate 0,05 *m*.		Borate 0,1 *m*.
T.	(*a*).	(*b*).	(*c*).	(*a*).	(*b*).	(*a*).
35........	—2,3	$-4{,}7_5$	–	—3,0	–	+ 1,8
25........	—2,5	$-4{,}6_5$	—2,02 [6]	—2,7	—2,6 [2] —2,77 [3]	+ 1,3
15........	$-2{,}7_5$	$-4{,}5_5$	–	—2,5	–	+ 0,8

(*a*) Ce travail.
(*b*) Valeurs calculées au moyen de la formule de Henderson [5].
(*c*) Valeurs relevées dans la littérature.

On a de cette manière déterminé les tensions de diffusion à l'interface (γ) (tableau). Puis, on a ensuite recouru à la cellule galvanique (II), déjà utilisée [4], qui donne la valeur globale $(\Phi''_\pm)$, d'où l'on obtiendra $(\Phi''_\pm)_{\acute{e}t}$ en retranchant $(\Phi''_\pm)$ de $(\Phi''_\pm)_{HCl}$.

(II)

Conducteur	Électrode interne 1	Solution interne 1		Verre		Solution externe 1 (HCl)	KCl sat. aq.	...
A	(1)	(2)	(3)	(3′)	(3″)	(4)	(4′)	
						↑ $(\Phi''_\pm)_{HCl}$	↑ $(\Phi''_\pm)_{\acute{e}t.}$	

...	Solution externe 2 (Étalon)		Verre		Solution interne 2	Électrode interne 2	Conducteur
	(5)	(6″)	(6′)	(6)	(7)	(8)	B

(9) $$U_{II} = \frac{1}{\mathcal{F}}\,{}^{4,5}\delta\mu_{H^+} + (\Phi''_\pm).$$

En combinant les relations (7) et (9), on aboutit à

(10) $$(\Phi''_\pm)_{\acute{e}t.} = (\Phi''_\pm)_{HCl} - (\Phi''_\pm) = (U_I - U_{II}) - \frac{1}{\mathcal{F}}\log\frac{({}^{3}a_{Cl^-})_I\cdot({}^{5}a_{H^+})_{II}}{({}^{2}a_{Cl^-})_I\cdot({}^{4}a_{H^+})_{II}}.$$

On voit que ces tensions sont de faible amplitude, mais de signe opposé. On ne pourra donc les négliger [1] au cours d'une définition opérationnelle de pH. Celle-ci conduit à l'expression

(11) $$\frac{k}{\mathcal{F}} = \frac{(U_j - U_l) - \{(\Phi''_\pm)_j - (\Phi''_\pm)_l\}}{p(A_\pm)_l - p(A_\pm)_j}$$

et l'on voit que l'on se trouve en présence d'un cercle vicieux, la connaissance des tensions de diffusion étant requise pour obtenir le taux de réversibilité de l'électrode indicatrice vis-à-vis des ions hydrogène, et *vice versa.*

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) G. DOUHÉRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2984, et résultats à paraître.
(2) R. G. BATES, *Determination of pH, Theory and Practice*, Wiley, New-York, 1964, p. 41.
(3) R. G. PICKNETT, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 1059.
(4) G. DOUHÉRET et G. DURANTHON, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1632 et 1833.
(5) P. HENDERSON, *Z. Physik. Chem.*, 59, 1907, p. 118 et 63, 1908, p. 325.
(6) W. J. HAMER, *Trans. Electrochem. Soc.*, 72, 1937, p. 45.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la théorie de l'analyse thermique différentielle. Cas du changement de ligne de base.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Kessis**, présentée par M. Georges Champetier.

La théorie sans couplage précédemment développée permet d'envisager le cas, assez fréquent, d'un changement de ligne de base. Bien que la notion d'aire du pic n'ait alors plus de sens, on montre qu'il est encore possible d'évaluer, au moyen d'une construction relativement simple, l'effet thermique correspondant à un phénomène invariant.

Les théories existantes passent généralement sous silence le cas où un *changement de ligne de base* est observé, en analyse thermique différentielle, à la suite d'un accident thermique. Il s'agit pourtant d'un fait d'observation courante; la notion d'aire du pic n'ayant alors plus de sens, l'expérimentateur en est réduit à user de procédés d'évaluation empiriques. Dans ce qui suit, la théorie déjà présentée [(1), (2)] est appliquée à ce cas particulier.

Les notations et références à des formules sont celles des Notes ci-dessus citées.

Les divers paramètres caractérisant le modèle sans couplage — et notamment les constantes de temps θ_1 et θ_2 — ont été jusqu'à présent considérés comme invariables. Dans ces conditions le signal différentiel présente une ligne de base $\Delta_B = a(\theta_2 - \theta_1)$, dont il s'écarte lorsque le tube laboratoire est le siège d'une transformation, et qu'il retrouve, par l'intermédiaire d'un régime transitoire, lorsque la perturbation a disparu. Mais les constantes de temps sont définies comme quotients d'une capacité calorifique par un coefficient d'échange, et beaucoup de transformations sont justement accompagnées d'un changement de la chaleur spécifique. Dans certains cas c'est même le seul effet observable; ainsi l'aspect caractéristique de la courbe différentielle correspondant à la transformation vitreuse [(3), (4)] est celui d'un changement de ligne de base « à l'état pur »; et les expériences de Simon (5) sur la glycérine ont montré en effet qu'un changement de chaleur spécifique intervenait lors de la transformation vitreuse.

Nous allons voir que dans le cas d'un invariant on peut encore évaluer l'effet thermique. Remarquons d'abord que la formule (10) est toujours valable.

En effet, la température T_1 étant constante à l'invariance, on a :

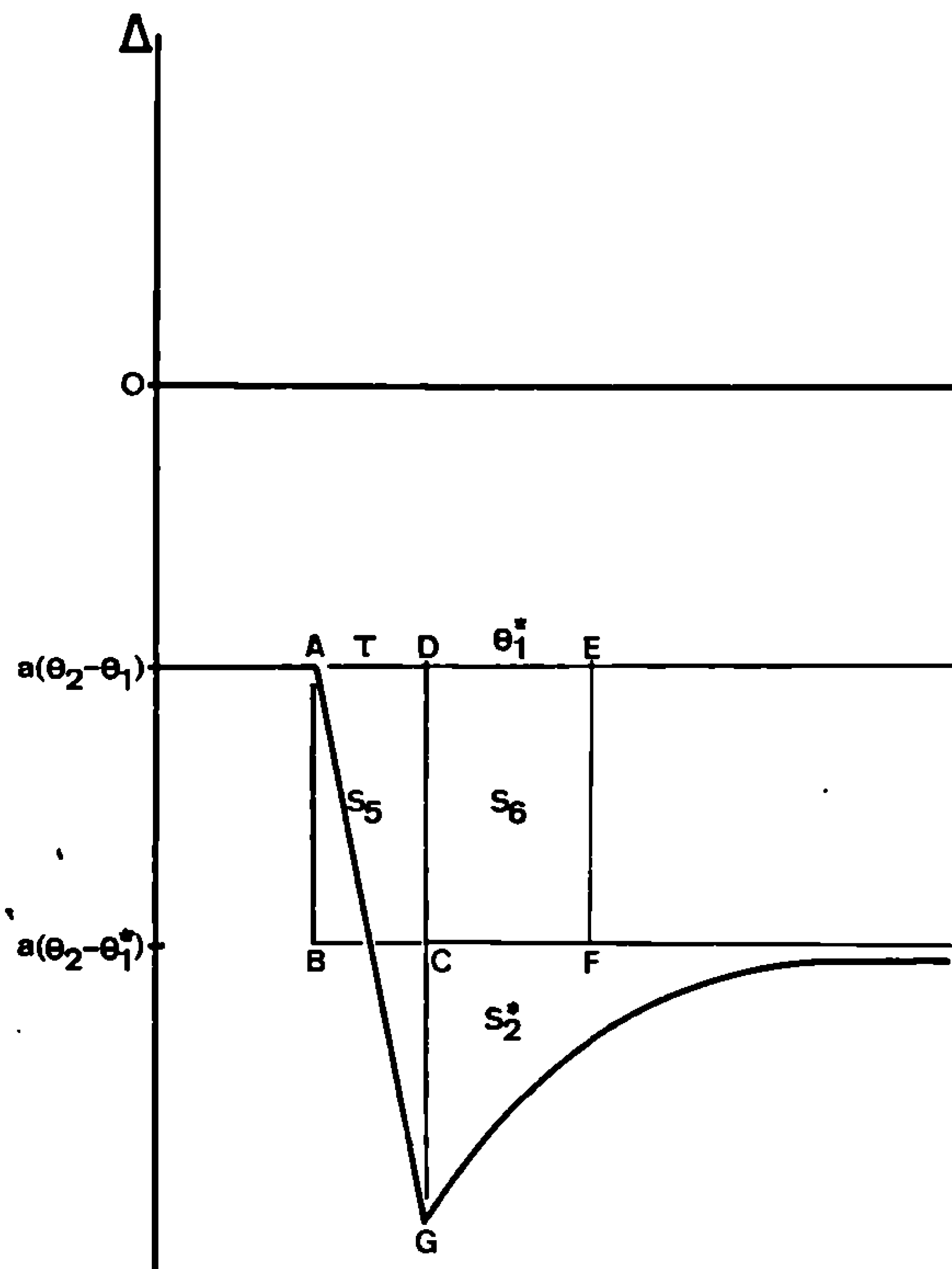
$$\frac{L}{K_1} = \int_0^\tau (T_3 - T_1)\, dt = \int_0^\tau (at + a\theta_1)\, dt = \frac{a\tau^2}{2} + a\theta_1\tau$$

puisque $T_3 = at$ et $T_1 = -a\theta_1$. On voit que la constante de temps qui

intervient dans (10) est celle de la cellule 1 *avant le phénomène.* Appelons S_1, comme précédemment, l'aire du triangle ADG (*fig.*); on peut écrire :

$$\frac{L}{K_1} = S_1 + S_2,$$

en appelant S_2 l'aire du retour exponentiel que l'on observerait si θ_1 était constant. Soit alors θ_1^* la constante de temps *après le phénomène*, et S_2^* l'aire



Phénomène invariant avec changement de ligne de base.

du retour exponentiel effectif. La nouvelle ligne de base est :

$$\Delta_B^* = a(\theta_2 - \theta_1^*).$$

Nous poserons encore :

$$\Delta_R^* = \Delta - \Delta_B^*.$$

Soit E l'instant où la hauteur Δ_R^* par rapport à la nouvelle ligne de base est égale à $\Delta_{R\,max}^*/e$. On a $DE = \theta_1^*$. Par ailleurs, $AB = a(\theta_1^* - \theta_1)$ et $AD = \tau$.

Les aires S_1 et S_2^* sont prises en valeur absolue. On suppose que la forme de pic est conservée, c'est-à-dire que la nouvelle ligne de base ne se trouve

pas au-delà du sommet du pic. Cela correspond à la condition $\overline{GC} > 0$, soit $\tau > \theta_1^* - \theta_1$. En effet :

$$\overline{GC} = \overline{GD} + \overline{DC} = a\tau + a(\theta_2 - \theta_1^*) - a(\theta_2 - \theta_1) = a\tau + a(\theta_1 - \theta_1^*).$$

Évaluons S_2^* :

$$S_2^* = \overline{GC}.\theta_2^* = a\tau\theta_1^* + a\theta_1^*(\theta_1 - \theta_1^*) = a\tau\theta_1 + a\tau(\theta_1^* - \theta_1) + a\theta_1^*(\theta_1 - \theta_1^*).$$

Définissons les surfaces *orientées* suivantes, toutes deux positives dans le cas de la figure, où l'on a supposé $\theta_1^* > \theta_1$:

$$S_5 = ABCD = \tau.\overline{CD} = a\tau(\theta_1^* - \theta_1),$$

$$S_6 = DCEF = \theta_1^*.\overline{CD} = a\theta_1^*(\theta_1^* - \theta_1).$$

On a alors :

$$S_2^* = a\tau\theta_1 + S_5 - S_6 = S_2 + S_5 - S_6.$$

D'où :

$$\frac{L}{K_1} = S_1 + S_2 = S_1 + S_2^* + S_6 - S_5.$$

On dispose ainsi, au prix d'une construction relativement simple, d'un moyen d'évaluation en cas de changement de ligne de base.

Il faut remarquer que, les aires S_1 et S_2 étant toujours de même signe, le facteur correctif $S_6 - S_5$ sera faible si le changement de ligne de base est peu marqué. Dans ce cas, la somme des deux « demi-aires de pic » S_1 et S_2^* fournira une bonne approximation de l'effet thermique.

Notons pour terminer une autre sorte de changement de ligne de base. Lorsqu'on déclenche l'échauffement, les deux compartiments sont généralement à la même température. Le signal différentiel passe alors de zéro à sa ligne de base stable par l'intermédiaire d'un régime transitoire. Ce pseudo-phénomène, particulièrement marqué si la vitesse d'échauffement est élevée — puisque Δ_B dépend de a — ne doit pas être confondu avec un accident thermique réel.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) KESSIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1.
(2) KESSIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 120.
(3) VUILLARD, *Thèse*, Paris, 1957.
(4) KESSIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 48.
(5) SIMON, *Ergebn. Exact. Naturwiss.*, 9, 1930, p. 244.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
11, *quai Saint-Bernard*, Bâtiment F,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Coefficients de transfert de masse dans une cellule à agitation des deux phases.* Note (*) de M. **Jean Morel**, présentée par M. Paul Laffitte.

La comparaison des corrélations expérimentales et de la relation théorique donnant le coefficient de transfert de masse k, montre qu'il existe, dans la pratique, des phénomènes de turbulence issus des agitateurs et se propageant jusqu'à l'interface et même à travers celle-ci.

Un récipient cylindrique contient deux phases non miscibles ou partiellement miscibles, de même volume et séparées par une interface plane. Deux agitateurs centrés au milieu de chaque phase permettent l'homogénéisation des phases. Un schéma est indiqué sur la figure.

L'étude consiste à suivre l'évolution des concentrations d'un soluté passant d'une phase à l'autre. Dans le cas particulier envisagé ici, il s'agit d'étudier la dissolution mutuelle de deux solvants partiellement miscibles, tels que eau et furfural, eau et acétate d'éthyle ou benzène et acide formique, par exemple.

Résultats expérimentaux. — 1° *Loi d'évolution des concentrations en fonction du temps.* — Les deux phases initialement pures sont mises en contact dans l'appareil décrit plus haut, puis sont abandonnées à elles-mêmes et à l'action des deux agitateurs.

Dans tous les cas étudiés, la loi d'évolution s'écrit :

(1) $$\operatorname{Log}\frac{C_\infty - C}{C_\infty - C_0} = -\frac{A}{V} kt.$$

2° *Études expérimentales de k.* — L'expérience montre que k varie en fonction des vitesses d'agitation des phases et en fonction de la nature des solvants en présence, principalement de leurs propriétés physiques.

Les résultats sont, généralement, présentés sous forme de corrélations plus ou moins précises (en moyenne 10 à 20 %).

a. Étude de Lewis (1) :

(2) $$\frac{k}{\nu} \simeq 3,4.10^{-7}\left(\frac{\omega + \frac{\rho'}{\rho}\omega'}{\nu}\right)^{1,60}.$$

b. Étude de Olander (2) (dans cette étude : $\omega' = \omega$) :

(3) $$\frac{k}{\nu} = 0,046\,(S_c)^{0,44}\left(\frac{\omega}{\nu}\right)^{0,67}.$$

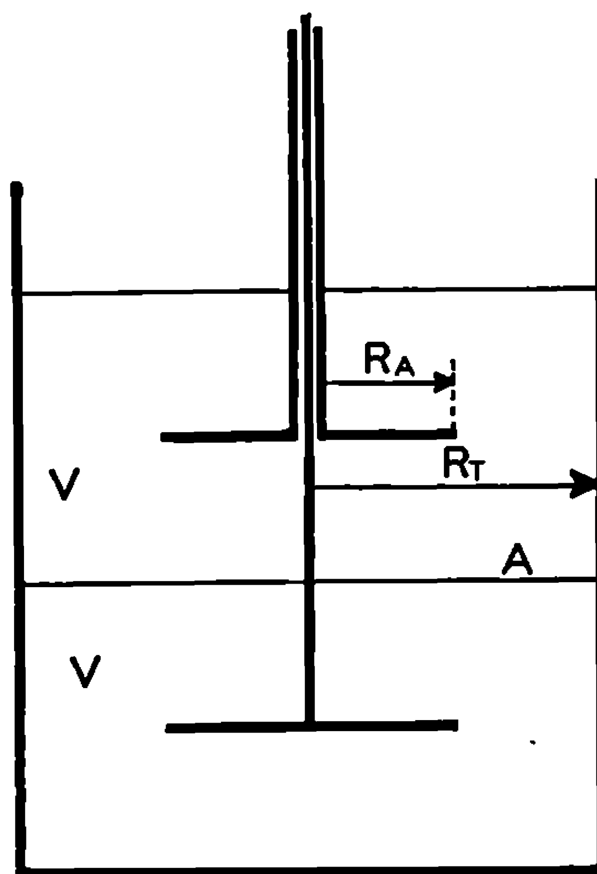
c. Notre étude :

$$\frac{k}{\nu} = 0{,}027\,(S_c)^{0{,}40}\left(\frac{\omega+\omega'}{\nu}\right)^{0{,}68}. \tag{4}$$

Étude théorique. — Partant d'un modèle hydrodynamique simplifié valable pour l'appareil de la figure, nous avons établi une relation théorique dans le cas où les deux phases sont en mouvement laminaire :

$$\frac{k}{\nu} = 0{,}436\,\frac{R_A}{R_T}\left(2{,}34 - 1{,}34\,\frac{R_A}{R_T}\right)(S_c)^{-\frac{2}{3}}\left(\frac{\omega}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{5}$$

Les corrélations expérimentales ont la même forme que la relation théorique : un terme dépendant de la diffusion moléculaire et un terme



dépendant des vitesses d'agitation. Cependant, les coefficients numériques et les exposants expérimentaux sont différents d'une étude à l'autre et différents des valeurs théoriques.

Il est remarquable que l'exposant du terme de vitesse et celui du terme de diffusion moléculaire varient en sens inverse; il est probable que ceci soit en relation avec l'apparition de phénomènes de turbulence, la corrélation (2) représentant le cas d'un régime hydrodynamique entièrement turbulent puisque le terme de diffusion moléculaire n'existe pas alors que le terme de vitesse est affecté d'un exposant élevé. Les corrélations (3) et (4) représentent des cas intermédiaires entre les deux natures de régimes, puisque les exposants sont, eux-mêmes, intermédiaires entre ceux de la relation théorique et de la corrélation (2).

Quant à l'apparition de la vitesse ω' dans les corrélations expérimentales, elle reflète la contribution de la turbulence dans une phase au transfert de masse dans l'autre phase, car nous avons démontré par le calcul qu'en régime laminaire cette vitesse n'a aucune influence sur le transfert.

NOTATIONS :

A, aire de l'interface;

V, volumes communs des deux phases;

C, concentration à l'instant *t* d'un solvant dans l'autre solvant;

C_∞, cette même concentration lorsque l'équilibre thermodynamique entre les deux phases est réalisé;

C_0, cette même concentration à l'instant choisi comme origine des temps (en général : $C_0 = 0$);

k, coefficient de transfert de masse relatif au solvant qui se dissout;

ν, viscosité cinématique de la phase dissolvante;

D, coefficient de diffusion moléculaire dans la phase dissolvante;

$S_c = \nu/D$, nombre de Schmidt dans la phase dissolvante;

ω, vitesse angulaire de rotation de l'agitateur situé dans la phase dissolvante;

ω′, vitesse d'agitation dans l'autre phase ;

R_T, rayon intérieur du récipient;

R_A, rayon des agitateurs.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) J. B. LEWIS, *Chemical Engineering Science*, 3, 1954, p. 248-259.

(2) D. R. OLANDER, *Nuclear Science Engineering*, 14, 1962, p. 187-194.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92-*Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine*
et *Département de Chimie, C.E.N.*,
92-*Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude du mécanisme des régimes transitoires dans les mélangeurs-décanteurs. Extraction de l'uranium.* Note (*) de MM. **Hubert Rouyer** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

On étudie d'une manière semi-empirique, le transitoire provoqué dans les mélangeurs-décanteurs par une perturbation en échelon des concentrations d'entrée. L'étude se fait par comparaison entre l'expérience et une simulation calculée.

Les expériences ont été réalisées dans un étage de mélangeur-décanteur sous-critique, où l'uranium en solution nitrique était extrait par le phosphate de tributyle dilué à 30 % dans le dodécane.

Cette extraction a été réalisée dans un appareil de petite dimension dont la géométrie a été conditionnée à l'origine pour ne pas atteindre la masse critique.

On constate alors que l'agitation du mélangeur est telle que, dans tout le domaine d'utilisation normale, l'équilibre chimique d'extraction de l'uranium et de l'acide est atteint et l'émulsion est homogène. Il en résulte que le transitoire lié à la variation d'une concentration quelconque est décrit par les équations suivantes :

$$\mathrm{H}\frac{d\mathrm{CM}_1^i}{dt} + h\frac{d\mathrm{CM}_2^i}{dt} = \mathrm{D}_1(\mathrm{C}_{10}^i - \mathrm{CM}_1^i) + \mathrm{D}_2(\mathrm{C}_{20}^i - \mathrm{CM}_2^i),$$

$$\frac{\mathrm{H}}{h} = \frac{\mathrm{D}_1}{\mathrm{D}_2},$$

$$\mathrm{C}^i = f^i(\mathrm{C}^1, \ldots, \mathrm{C}^i, \ldots, \mathrm{C}^n).$$

Dans le décanteur, où il n'existe aucune énergie d'agitation d'origine mécanique, les mouvements des fluides sont liés à la quantité de mouvement apportée par l'émulsion et au changement des propriétés physiques des fluides liées aux concentrations en soluté. L'étude des mouvements qui prennent naissance à la suite d'une augmentation de concentration de l'alimentation, amène à distinguer l'évolution de la phase aqueuse et l'évolution de la phase organique.

L'émulsion qui entre dans le décanteur par la partie supérieure de la phase organique descend à sa partie inférieure et vient se résorber dans le triangle de décantation primaire qui occupe en amont environ le tiers de la superficie de l'interphase. Le mouvement de l'émulsion se transmet à la masse de phase organique retenue dans le décanteur. L'expérience met en évidence qu'au cours du transitoire, les couches d'« équiconcentration » sont horizontales et qu'elles subissent une simple translation verticale sur une épaisseur déterminée à partir de la surface libre.

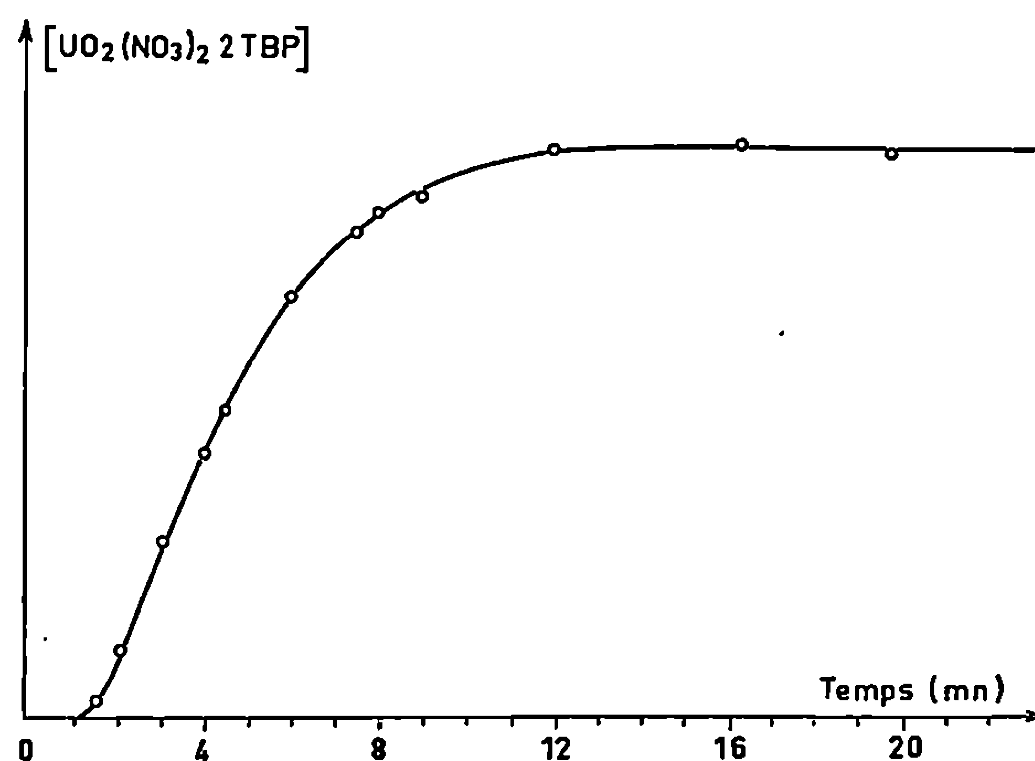


Fig. 1. — Évolution de la concentration d'uranium en phase organique à la sortie de l'étage.

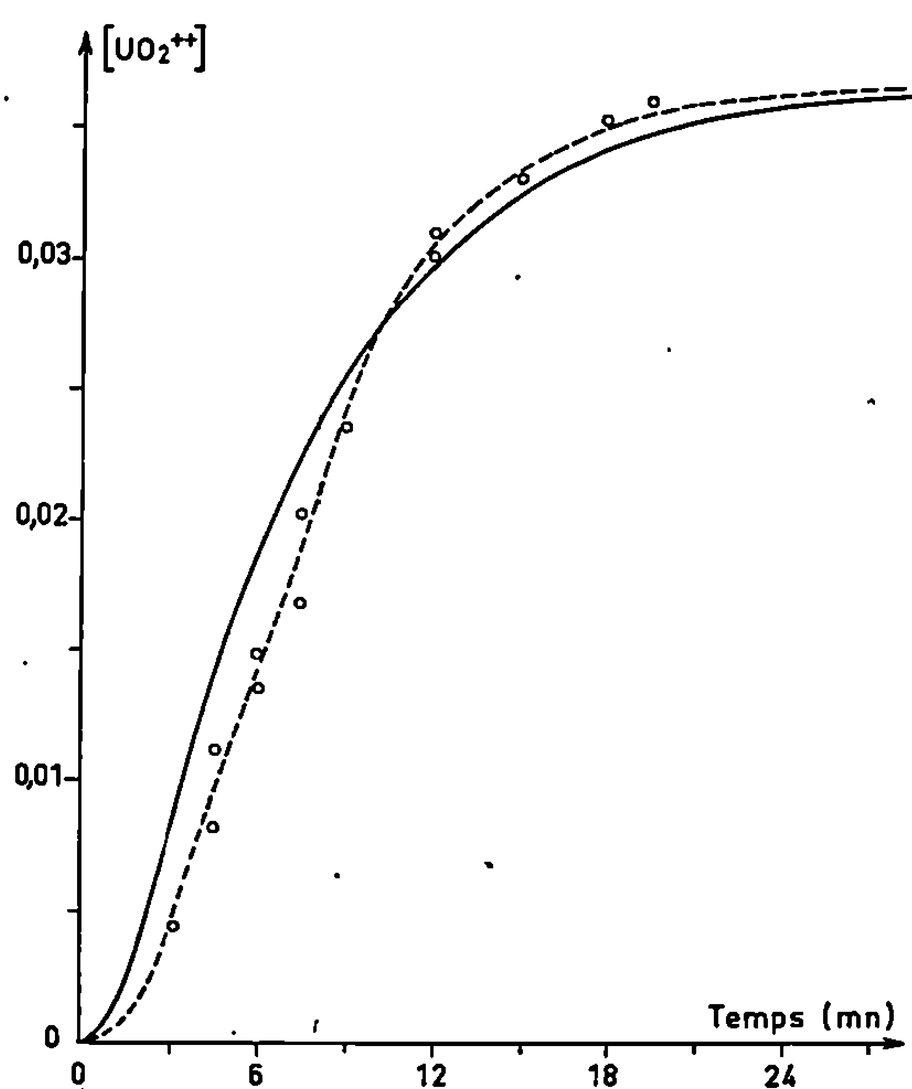


Fig. 2. — Évolution de la concentration d'uranium en phase aqueuse à la sortie de l'étage.

Ceci conduit à choisir le modèle mathématique suivant pour l'évolution des concentrations :

$$\frac{dC'M_2^l}{dt} = \frac{D_2}{V_2}(CM_2^l - C'M_2^l),$$

$$C_2^l = C'M_2^l\left(t - \frac{Sl - V_2}{D_2}\right).$$

La figure 1 montre la concordance entre le calcul et l'expérience pour l'uranium. Le paramètre V_2, volume de mélange parfait, varie peu avec les débits.

Contrairement au cas précédent, il semble que la quantité de mouvement apportée par l'émulsion n'ait aucun rôle dans le comportement transitoire de la phase aqueuse. En effet, lorsque les concentrations décroissent, les couches d'« équiconcentration » sont horizontales et le temps au bout duquel la décroissance se fait sentir à la sortie est égal au temps moyen de passage dans la phase aqueuse. Par contre, lorsque la

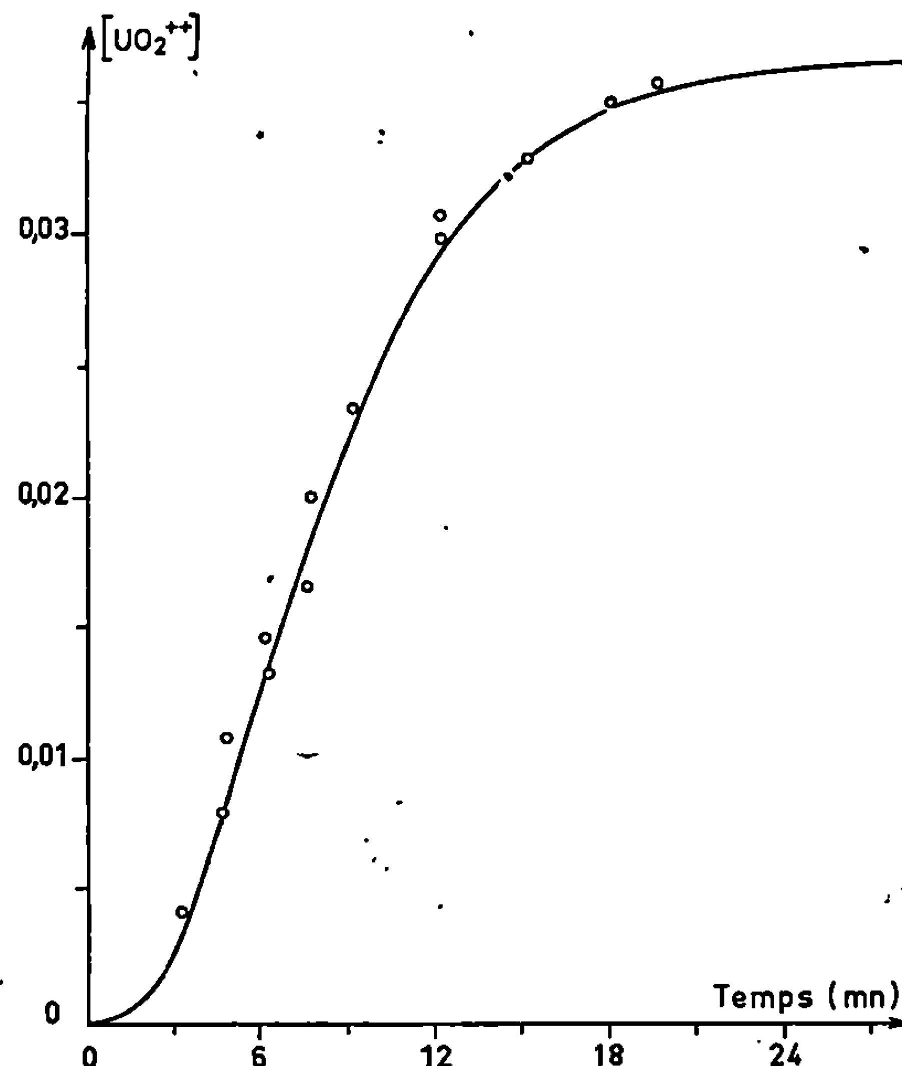


Fig. 3. — Évolution de la concentration d'uranium en phase aqueuse à la sortie de l'étage. Courbe calculée avec transfert annexe.

concentration croît, la phase aqueuse sortant du triangle de décantation primaire a une densité supérieure à celle du liquide du décanteur, elle a donc tendance à tomber au fond en créant un mouvement de convection important. Cette constatation conduit à choisir le modèle suivant :

$$\frac{dC_1^l}{dt} = \frac{1}{\alpha} \frac{D_1}{S(L-1)} (CM_1^l - C_1^l),$$

α étant un paramètre inférieur à 1, qui mesure la fraction de volume dans lequel se ferait une homogénéisation parfaite. L'identification du calcul à l'expérience donne pour α une valeur voisine de 1.

Néanmoins, pour accorder parfaitement le calcul et l'expérience, il faudrait choisir des coefficients α différents pour l'uranium et l'acide. Le degré de mélange parfait lié à l'hydrodynamique étant identique pour les deux corps, ceci amène à penser qu'un phénomène annexe de transfert dans le décanteur modifie la répartition déterminée par le mélangeur.

La seule hypothèse qu'il semble logique d'avancer est de supposer que le passage de l'uranium vers la phase organique se produit au voisinage

de l'émulsion. Il y aurait un mélange de la phase organique de l'émulsion avec celle qui réside dans le décanteur et dont la concentration est plus faible. Il en résulterait une possibilité d'extraction supplémentaire de la phase organique dans des conditions favorables, puisque, dans l'émulsion, la surface de contact entre les deux phases est importante.

Pour tenir compte de cette hypothèse dans un calcul, on a imaginé un mélangeur fictif situé entre le mélangeur réel et le décanteur réel, qui retiendrait un volume V_2 de phase organique et le volume v de la phase aqueuse contenu dans le triangle de décantation primaire. Les figures 2 et 3 montrent l'amélioration qui en résulte pour la concordance entre le calcul et l'expérience.

N.B. — Dans les cas expérimentaux traités, le phénomène annexe de transfert avait une influence négligeable sur les phases organiques. Les expériences sont relatives à des mélangeurs fonctionnant en phase organique continue.

Notations :

H, volume de phase aqueuse résidant dans le mélangeur;
h, volume de phase organique résidant dans le mélangeur;
CM_1^i, concentration du corps i dans la phase aqueuse du mélangeur;
CM_2^i, concentration du corps i dans la phase organique du mélangeur;
D_1, débit de phase aqueuse;
D_2, débit de phase organique;
C_{10}^i, concentration du corps i dans l'alimentation phase aqueuse;
C_{20}^i, concentration du corps i dans l'alimentation phase organique;
f^i, fonction décrivant l'équilibre chimique du corps i entre les deux phases;
$C'M_2^i$, variable intermédiaire mesurant la concentration dans la partie de la phase organique parfaitement mélangée;
C_2^i, concentration du corps i dans la phase organique quittant le décanteur;
C_1^i, concentration du corps i dans la phase aqueuse quittant le décanteur;
V_2, volume intéressé par le mélange parfait dans la phase organique
S, surface du décanteur;
l, épaisseur de phase organique en décantation;
t, temps;
L, épaisseur totale des deux phases en décantation;
α, coefficient.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée, École Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92-Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine et Département de Chimie, C. E. N., 92-Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du film passif sur un acier inoxydable du type* Cr = 18 %, Ni = 10 %. Note (*) de M. **Georges Plante**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les expériences sont effectuées en milieu nitrique bouillant. On enregistre l'intensité à potentiel constant sur un échantillon ayant subi au préalable des polarisations à diverses valeurs de potentiel.

Les résultats obtenus s'interprètent quantitativement en supposant que le film est le siège de processus locaux de destruction et de repassivation. On propose à partir de ce modèle une hypothèse sur le phénomène de transpassivité.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié la formation et le pouvoir protecteur des films passifs formés sur un acier Cr 18 %, Ni 10 % à très bas carbone en milieu nitrique bouillant; nous avons montré que sur cet alliage, décapé par une brève polarisation dans le domaine transpassif (0,6 s à + 1 V/E. C. S.), on pouvait former un film de passivation dans un domaine de potentiel comprenant le palier de passivité et le début de la transpassivité et que le pouvoir protecteur de ce film augmentait lorsque son potentiel de formation était plus élevé.

Les expériences suivantes complètent ces résultats en suggérant l'existence de processus locaux de destruction et de réparation du film. Le mode opératoire utilisé comprend trois étapes :

a. formation d'un film à tension constante pendant un temps suffisant pour que la variation de l'intensité devienne négligeable;

b. polarisation intermédiaire à une tension différente;

c. retour à la tension initiale.

Dans cette dernière phase, l'intensité prend une valeur initiale plus élevée que celle obtenue, pour le même potentiel, avant la polarisation intermédiaire, puis décroît lentement en fonction du temps. Cette cinétique exclut les hypothèses faisant intervenir les phénomènes capacitifs ou les processus d'adsorption.

Nous examinerons en premier lieu le cas d'une brève polarisation intermédiaire à une tension plus élevée. Dans ces conditions, l'intensité après retour au potentiel initial est d'autant plus forte que le potentiel intermédiaire est plus élevé; or, quand il atteint + 1 V/E. C. S., le film est pratiquement détruit [1]. On peut donc supposer qu'une destruction partielle intervient déjà pour des valeurs inférieures à 1 V et lui attribuer le surcroît d'intensité observé.

L'hypothèse d'une destruction en épaisseur est à éliminer; les courbes $i = f(t)$ après polarisation intermédiaire sont en effet différentes de celles

relevées pendant la formation initiale du film. On doit donc considérer la possibilité d'une destruction *localisée* de ce dernier (pouvant se justifier par la présence d'hétérogénéités).

Pour un potentiel imposé E, en désignant par i_d l'intensité au temps t après décapage à 1 V/E. C. S. et par i l'intensité au temps t après polarisation intermédiaire, on remarque que i provient dans l'hypothèse proposée de deux zones distinctes : l'une représentant une fraction σ de la surface totale et qui, décapée pendant la polarisation intermédiaire,

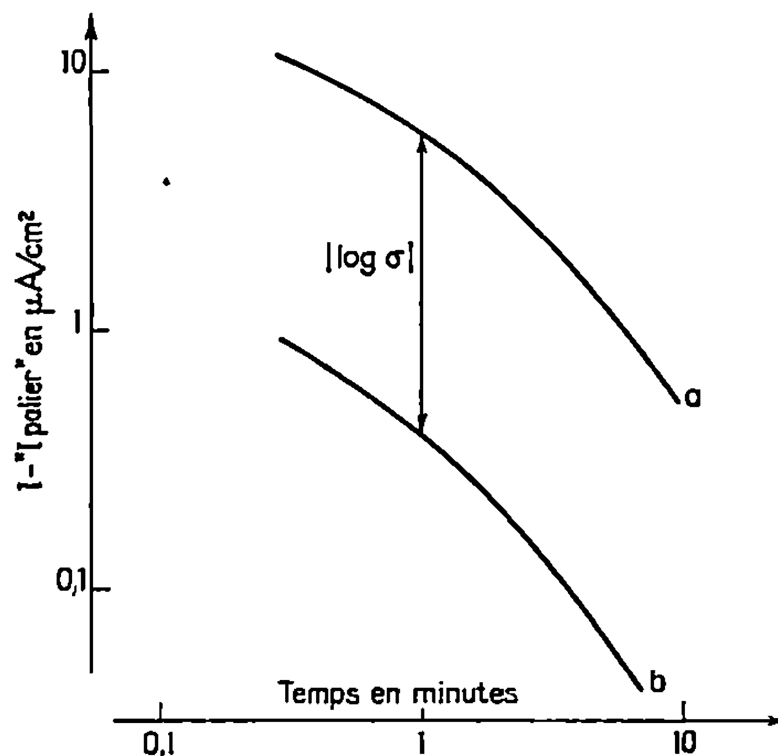


Fig. 1. — **Détermination de σ par comparaison des courbes $i = f(t)$ à 400 mV/E. C. S. :**
a. **après décapage;**
b. **après une polarisaiton intermédiaire de 0,6 s à 800 mV/E. C. S.**

est maintenant traversée par une intensité σi_d; l'autre, constituée par le reste de l'échantillon demeuré passif, où l'intensité a pour valeur $(1-\sigma)i_p$, le terme i_p désignant l'intensité du « palier » avant la polarisation intermédiaire.

Par suite, on peut écrire

$$i = \sigma i_d + (1-\sigma) i_p.$$

On tire de cette équation une valeur de σ

$$\sigma = \frac{i - i_p}{i_d - i_p}.$$

Si l'hypothèse est exacte, σ doit être indépendant du temps. La figure 1 montre qu'il en est bien ainsi dans tout le domaine où l'expression $i_d - i_p$ est mesurable : en effet, les courbes *a* et *b* représentent respectivement $\log(i - i_p)$ et $\log(i_d - i_p)$ et la valeur absolue de $\log \sigma$ correspond à leur différence d'ordonnées; celle-ci étant constante, il en est donc de même de σ.

Pour une tension intermédiaire E′ inférieure à 800 mV/E. C. S., on peut établir une relation entre σ et l'écart ΔV entre E′ et la tension de formation E_f.

ΔV(mV/E. C. S.).	Fraction décapée σ.
100	$\sim \quad .10^{-3}$
200	$(1 \mp 0,3).10^{-2}$
300	$(3 \mp 1) \quad .10^{-2}$
400	$(6 \mp 2) \quad .10^{-2}$
500	$(13 \mp 3) \quad .10^{-2}$

Il convient de souligner que cette relation n'est pas valable si E′ est situé dans le domaine transpassif. En effet, la fraction σ est alors plus

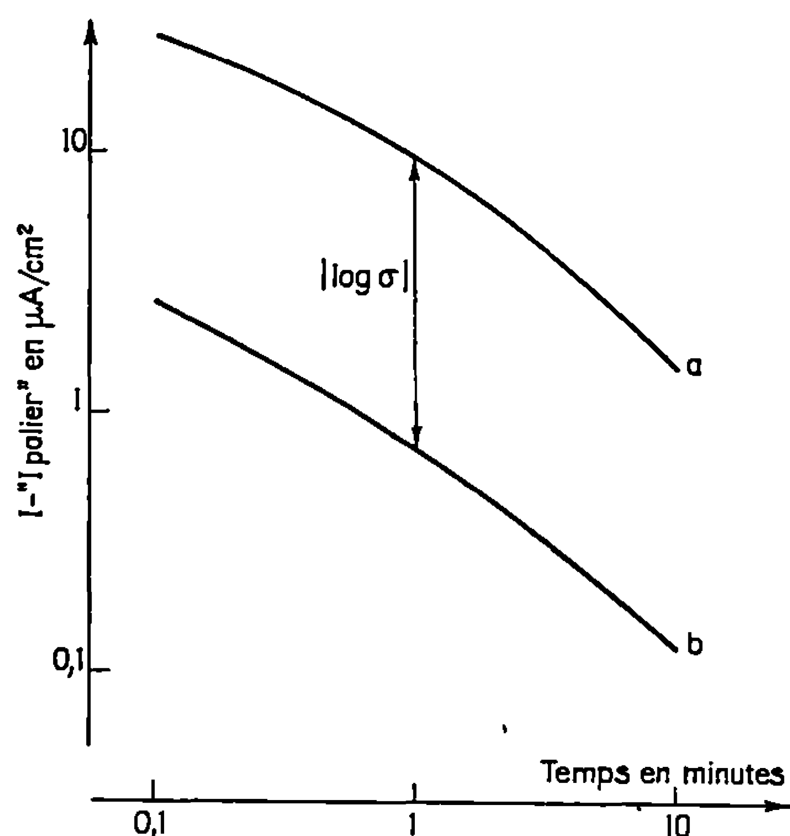


Fig. 2. — Détermination de σ par comparaison des courbes $i = f(t)$ à 600 mV/E. C. S. :
a. après une passivation de 10 mn à 300 mV/E. C. S.;
b. après une polarisation intermédiaire de 10 mn à 300 mV/E. C. S.

élevée et le décapage devient presque complet à 950 mV/E. C. S.

Dans une seconde série d'expériences la polarisation intermédiaire est effectuée à un potentiel *moins* élevé que celui auquel la couche passive a été formée. Ici encore, après retour à la tension initiale, on enregistre un surcroît d'intensité qui augmente avec la durée de la polarisation intermédiaire et avec la différence entre les potentiels successivement imposés.

On peut interpréter ce phénomène en supposant qu'à chaque instant des brèches se produisent dans le film protecteur et se repassivent aussitôt; celles qui se forment pendant la polarisation à potentiel moins élevé se recouvrent donc d'un film moins protecteur [1]. Lorsque le potentiel initial est imposé à nouveau, ces zones, dont le nombre croît avec la durée de la polarisation intermédiaire, sont traversées par une intensité importante. La vérification expérimentale de cette hypothèse s'effectue comme

dans le cas des expériences précédentes, mais en se référant à la courbe $i = f(t)$ relative à une électrode passivée à la tension intermédiaire et non à une électrode décapée (*fig.* 2).

En conclusion, les expériences précédentes suggèrent que le film passif se détruit et se renouvelle localement de façon ininterrompue et qu'une forte densité de courant peut le détruire plus ou moins complètement. Ce dernier mécanisme permet de supposer que, dans le domaine transpassif, la disparition du film est provoquée par la dissolution plus rapide de l'alliage.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) G. PLANTE, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1473.

(*Commissariat à l'Energie Atomique,*
Service d'Étude de la Corrosion
et d'Électrochimie,
C. E. N.,
Saclay, B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence des densités de courant anodique et cathodique sur la quantité d'électricité nécessaire pour provoquer l'effet d'anode dans des solutions cryolithiques d'alumine à 1 025°C.* Note (*) de MM. **Pierre Mergault, Romain Jacoud** et **Michel Cochet**, présentée par M. Georges Champetier.

Avec la méthode expérimentale déjà décrite [(1), (2)], nous précisons d'abord comment est repéré le début de l'effet d'anode car cet instant se définit avec moins de précision quand la densité anodique de courant décroît ou que la concentration en alumine croît. Nous montrons ensuite que la densité anodique de courant est le facteur prépondérant influençant la quantité d'électricité nécessaire pour provoquer l'effet d'anode Q (et donc le rendement faradique anodique) tout au moins dans le domaine des densités de courant exploré, la densité cathodique restant pratiquement sans influence sur cette quantité.

Toutes les expériences sont réalisées avec le creuset employé comme cathode.

1. Détermination de l'instant ou commence l'effet d'anode dans un bain donné. — Plusieurs facteurs permettent de repérer cet instant (3) : saut de tension, apparition d'une gaine d'étincelles sur l'anode, sifflement caractéristique remplaçant le bruit du dégagement gazeux de l'électrolyse normale. Mais comme A. Ahmadi (4) l'avait déjà fait remarquer, la période transitoire entre l'électrolyse normale et l'effet d'anode peut être plus ou moins longue : cette période peut varier d'une fraction de seconde à plus de 1 mn et elle croît avec la concentration en alumine. Nous avons constaté qu'il en est de même si on diminue la densité anodique de courant : de plus, le saut de tension peut diminuer au point que l'évolution de la tension aux bornes de la cellule semble de même nature pendant l'effet d'anode qu'en électrolyse normale. Il devient alors nécessaire pour repérer le début de l'effet d'anode d'enregistrer la tension en fonction du temps. Nous admettons alors que l'effet d'anode commence dès qu'il y a simultanément un saut de tension aussi faible soit-il, accompagné ou suivi à quelques secondes du sifflement caractéristique de l'effet d'anode (en effet, suivant les bains et la densité de courant, la gaine d'étincelles autour de l'anode n'est pas toujours très aisée à déceler).

2. Influence de la quantité de cryolithe naturelle employée et de l'intensité du courant d'électrolyse dans le bain. — Une première série d'expériences (*fig.* 1 et 2) est faite avec des creusets à fond hémisphérique et des anodes centrales cylindriques de 16 mm de diamètre à extrémité hémisphérique : pour une quantité donnée de cryolithe, l'intensité du courant (maintenue constante pendant chaque expérience) est calculée de façon que la densité anodique de courant d_{an} soit de 0,3 A/cm². On a alors $d_{cath} = 0,1$ A/cm² à 3,5 % près pour les intensités utilisées qui varient de 6 à 11 A. La quantité d'électricité nécessaire pour provoquer l'effet d'anode dans la cryolithe pure, soit Q_0, est donnée sur la figure 1

en fonction de N, nombre de moles de cryolithe contenues dans le bain considéré : on peut admettre que Q_0 sert à appauvrir le bain en ions oxygène par décharge de ceux-ci sur l'anode (dégagement de CO et CO_2) jusqu'à ramener leur concentration à une valeur critique m_c pour laquelle l'effet d'anode se déclenche. La figure 2 donne en fonction de la concentration en oxygène m (masse totale d'oxygène ajoutée au bain sous forme d'alumine), $Q - Q_0$. Les points s'alignent sur une droite et si on admet que le passage de Q(A.mn) dans le bain ramène celui-ci à la même concentra-

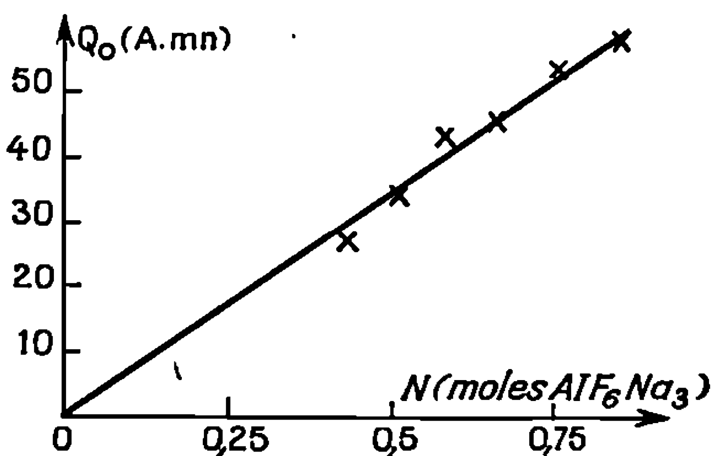


Fig. 1.

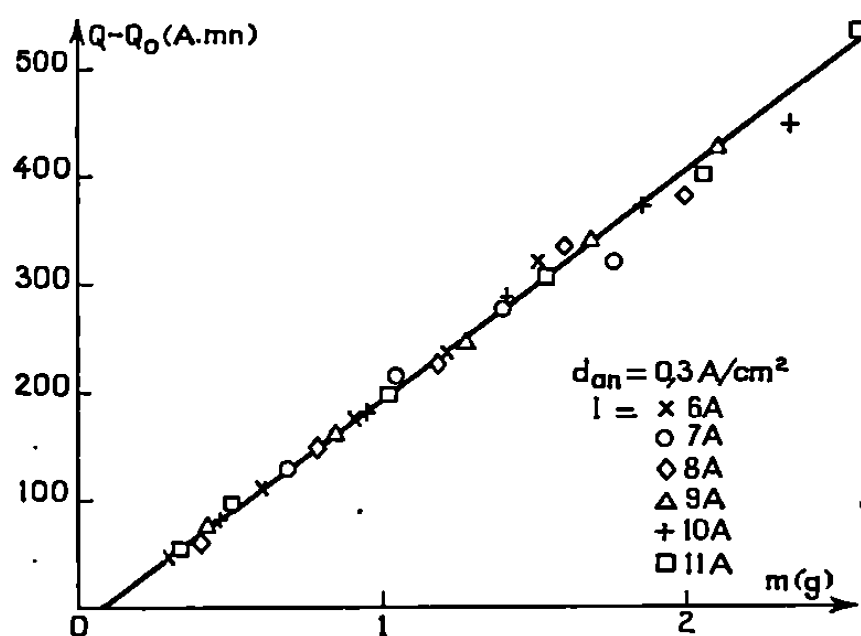


Fig. 2.

tion m_c en oxygène que ci-dessus, alors $Q - Q_0$ représente la quantité d'électricité qu'il a fallu pour épuiser le bain de tout l'oxygène qui y avait été introduit sous forme d'alumine. Le fait que $Q - Q_0 = f(m)$ soit une droite : 1° entraîne que $Q - Q_0$ est indépendant de l'intensité traversant le bain, tout au moins pour le domaine des intensités étudiées; 2° nous permet de définir un rendement faradique anodique de l'électrolyse comme nous l'avons déjà fait (²).

Avec des creusets à fond plat et des anodes cylindriques à extrémité plane, nous obtenons, pour $d_{an} = 0{,}2$ A/cm², et $d_{cath} = 0{,}06$ A/cm² à 8 % près, la droite de la figure 3. On voit alors sur la figure 2 que les points sont bien alignés jusqu'à $m = 1{,}5$ g et que la dispersion est plus grande au-delà. De même sur la figure 3, l'alignement n'est pas aussi parfait que sur la figure 2 : ceci est dû à ce que le début de l'effet d'anode

n'est plus aussi facile à détecter lorsque la concentration en oxygène croît ou que la densité anodique de courant décroît (§ 1).

3. Influence de la distance interélectrodes. — Pour maintenir constante une des densités de courant et faire varier l'autre, les formes de la cathode et de l'anode restant inchangées et l'anode restant centrée dans le creuset, il faut faire varier la distance h entre la surface plane de l'anode et le fond plat du creuset : si on trace $Q_0 = f(N)$ on obtient une droite passant sensiblement par l'origine dont la pente est de 62,6 A.mn par mole de cryolithe pour h variant de 0,9 à 2,5 cm. Jamais h n'est pris inférieur à 1 cm car des essais avec $h = 5$ mn nous ont montré qu'on

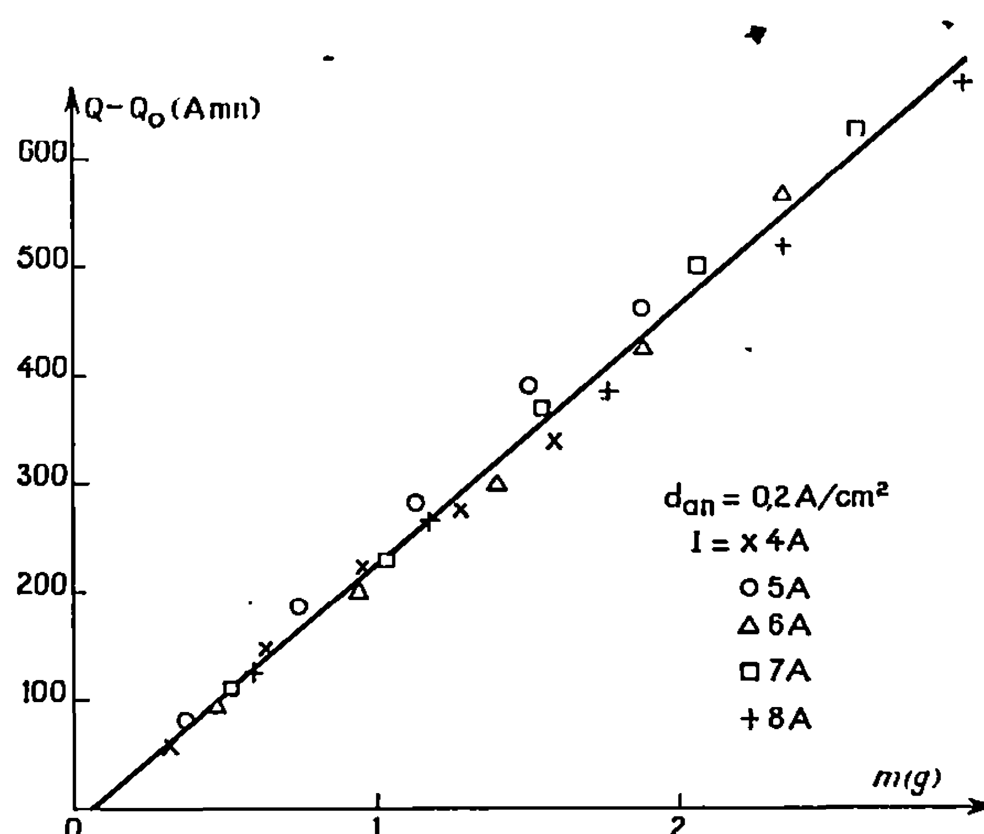


Fig. 3.

changeait alors le rendement (avec $I = 8$ A, $d_{an} = 0{,}3\,A/cm^2$, $d_{cath} = 0{,}1\,A/cm^2$, $\rho = 0{,}8$ alors que sur la figure 2, $\rho = 0{,}95$).

4. Influence de la densité anodique de courant. — Avec $d_{cath} = 0{,}1\,A/cm^2$ maintenue constante, on fait varier d_{an} de 0,3 à 0,8 A/cm^2 par sauts de 0,1 A/cm^2; nous avons tracé chaque fois $Q = f(m)$ (m variant de 0 à 2 ou à 2,5 g d'oxygène) et avons obtenu des droites dont la pente p nous permet de calculer le rendement faradique anodique $\rho = 201/p$ (d'après la loi de Faraday, il faut en effet 201 A.mn pour libérer 1 g d'oxygène); l'ordonnée à l'origine de la droite correspond à la quantité Q_0 (en fait, on note parfois de légères divergences avec Q_0 mesurée comme au paragraphe 2); l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses corres-

Tableau.

d_{an} (A/cm^2)	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
I (A)	12	8	8	8	8	8
h (cm)	1	1,8	2,6	3,1	3,5	3,8
N (moles AlF_6Na_3)	0,923	0,604	0,622	0,627	0,637	0,645
R	0,948	0,935	0,894	0,940	1	0,859
m_0 (g)	—0,11	0	0,09	0,12	0,09	0,25
Q_0 (A.mn)	20	0	—20	—24	—19	—60

pond à la masse m_0 d'oxygène encore présente dans le bain au moment où se déclenche l'effet d'anode. Le tableau donne ρ, Q_0 et m_0 en fonction de d_{an}. On voit que $\rho = 1$ pour $d_{an} = 0,7$ A/cm². Q_0 décroît quand d_{an} croît : tout se passe comme s'il fallait une plus faible quantité d'électricité pour atteindre la concentration à laquelle apparaît l'effet d'anode dans un bain de cryolithe naturelle lorsque la densité anodique de courant croît. La croissance de m_0 correspond à une décroissance de ρ, il reste sensiblement stationnaire quand ρ croît.

5. INFLUENCE DE LA DENSITÉ CATHODIQUE DE COURANT. — Avec $d_{an} = 0,5$ A/cm² et d_{cath} variant de 0,075 à 0,15 A/cm², $Q = f(m)$ est sensiblement une droite : on en conclut que le rendement faradique anodique reste inchangé dans ce domaine de variation de d_{cath}.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) A. AHMADI, *Thèse*, Paris, 1962; P. MERGAULT et A. AHMADI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 849 et 254, 1962, p. 483.

(2) R. JACOUD, *Thèse*, Paris, 1967; P. MERGAULT et R. JACOUD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2379 et 260, 1965, p. 529.

(3) I. K. DELIMARSKII et V. F. MARKOV, *Électrochimie des sels fondus*, Moscou, 1960.

(*Laboratoire de Physique générale,*
Faculté des Sciences de Paris,
Tour 12, 3e *étage,*
9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le mécanisme de la dissolution anodique du fer en solution acide.* Note (*) de MM. **Michel Keddam** et **Hisasi Takenouti**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre que le mécanisme de dissolution anodique en deux étapes, observé pour un fer pur (Johnson-Matthey) se conserve pour un fer industriel dont la vitesse de corrosion est 25 fois plus élevée.

Parmi les modèles de réaction de dissolution anodique avancés, deux ont retenu particulièrement l'attention. Ils supposent l'établissement d'une liaison fer-hydroxyle sous la forme (FeOH) adsorbé; le premier ([1]) (mécanisme 1), attribue à FeOH un rôle catalyseur, tandis que dans le second ([2]) (mécanisme 2), FeOH est un intermédiaire entre le transfert du premier et du second électron du fer.

En supposant que la concentration superficielle en $FeOH_{ads}$ est proportionnelle au taux de recouvrement θ ($[FeOH_{ads}] = \beta\theta$) suivant l'isotherme de Langmuir, on a établi les expressions du courant stationnaire I ([3]), et de l'impédance faradique Z_F ([4]) en négligeant les processus cathodiques. Le comportement du fer a été confronté au mécanisme 1 et 2 en analysant corrélativement les variations de I et de Z_F en fonction de la tension V de l'électrode. Dans cette Note nous présentons les résultats d'une étude portant sur un fer industriel d'origine C. A. F. L. dont l'impureté principale est le soufre (180.10^{-6}) et qui présente une vitesse de corrosion 25 fois plus élevée que le fer Johnson-Matthey.

La figure 1 représente un faisceau de courbes $I = f(V)$ relevées à différents pH. La tension, corrigée de la chute ohmique est rapportée à l'électrode au calomel saturée. La surface au contact de l'électrolyte est la section droite (0,2 cm²) d'un cylindre. Une vitesse de rotation de 2 000 tr/mn de ce disque suffit à éliminer toute surtension de concentration. De la courbe 1 à la courbe 4, le pH de la solution sulfurique molaire ([4]) a respectivement les valeurs 0,03, 1,61, 2,68 et 3,50. L'ordre de réaction rapporté à OH^- et calculé d'après

$$\left(\frac{\partial \log I}{\partial pH}\right)_V = -\left(\frac{\partial \log I}{\partial V}\right)_{pH}\left(\frac{\partial V}{\partial pH}\right)_I$$

tombe de 1 à 0 quand le courant augmente. Le mécanisme 1, pour lequel on devrait obtenir une valeur de 2 pour l'ordre de la réaction, se réduisant à 1, peut donc être rejeté. Par contre, ce comportement est conforme à celui prévu pour le mécanisme 2 : si $b_1 > b_2$, à la première étape :



$$(1) \qquad Fe + OH^- \rightleftharpoons (FeOH)_{ads} + e^-$$

correspond aux faibles tensions, une asymptote pour chaque pH d'équation $I_1 = 2 F k_1 [OH^-] \exp b_1 V$ et à la seconde étape :



(2) $$(FeOH)_{ads} \rightarrow FeOH^+ + e^-$$

une asymptote unique aux tensions élevées, d'équation $I_2 = 2 F k_2 \beta \exp b_2 V$. Sur la figure 1 ces asymptotes, en pointillé, ont été déterminées de manière que $I = f(V)$ admette l'équation $I = (I_1 I_2)/I_1 + I_2$ établie pour le méca-

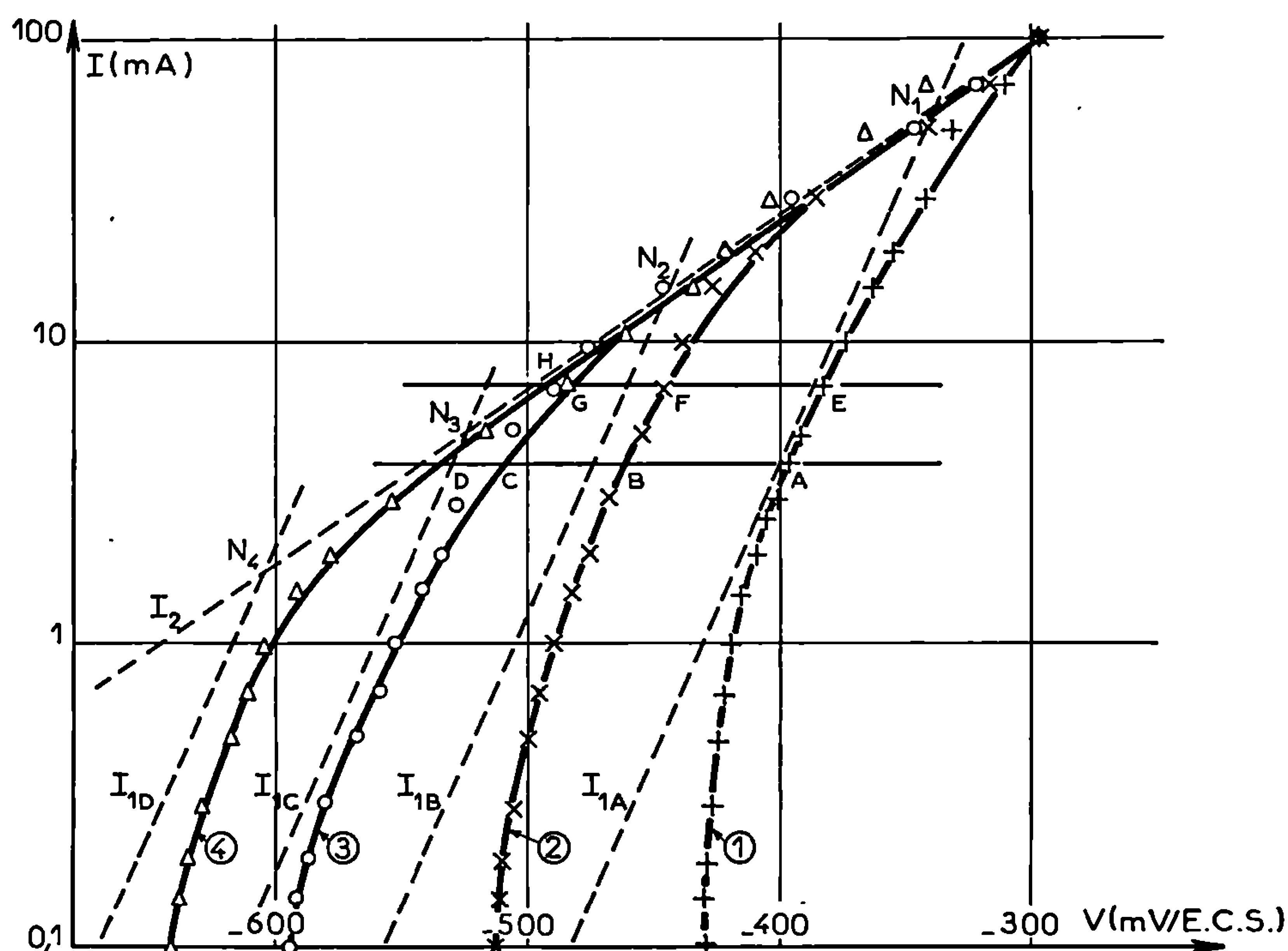


Fig. 1.

nisme 2. L'intervention des réactions cathodiques explique qu'aux faibles courants les courbes s'écartent des droites I_{1A}, I_{1B}, I_{1C} et I_{1D}. La pente des asymptotes donne pour b_1 et b_2 les valeurs 38,4 V^{-1} et 13,5 V^{-1}.

L'impédance faradique a été mesurée pour deux valeurs du courant continu : 4 mA (points A, B, C, D); et 7 mA (points E, F, G, H). Nous donnons à titre d'exemple sur les figures 2 et 3, deux diagrammes paramétrés en hertz, dans le plan complexe ($Z = R - jG$), relevés aux points A et H. En hautes fréquences on trouve toujours un arc de cercle dû à la capacité de la double couche C_d (150 $\mu F.cm^{-2}$) shuntée par la résistance de transfert R_t. Par contre, en basses fréquences, jusqu'à la limite à fréquence nulle R_p, se manifestent les éléments qui traduisent la relaxation du taux de recouvrement en FeOH. En accord avec le schéma équivalent théorique associé à chaque diagramme, ils forment une constante de temps inductive (L, ρ), $G < 0$ sur la figure 2, pour des tensions inférieures à l'inter-

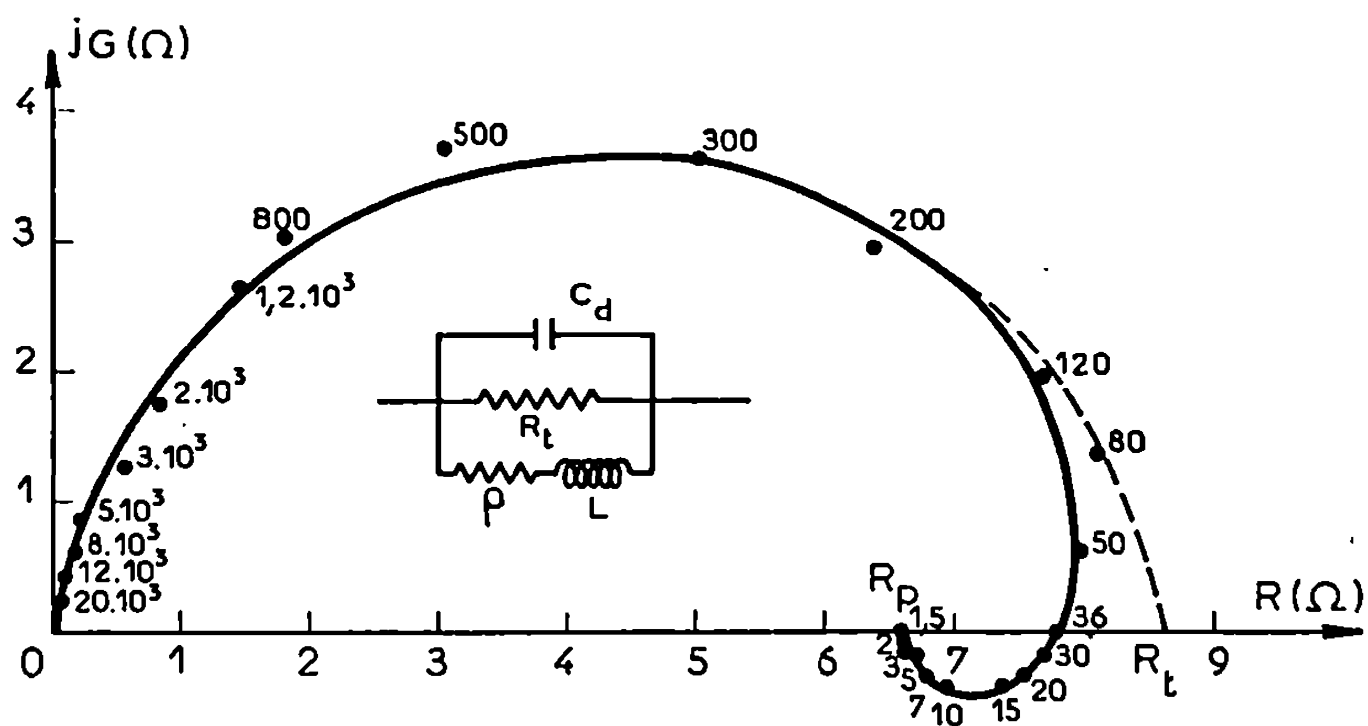


Fig. 2.

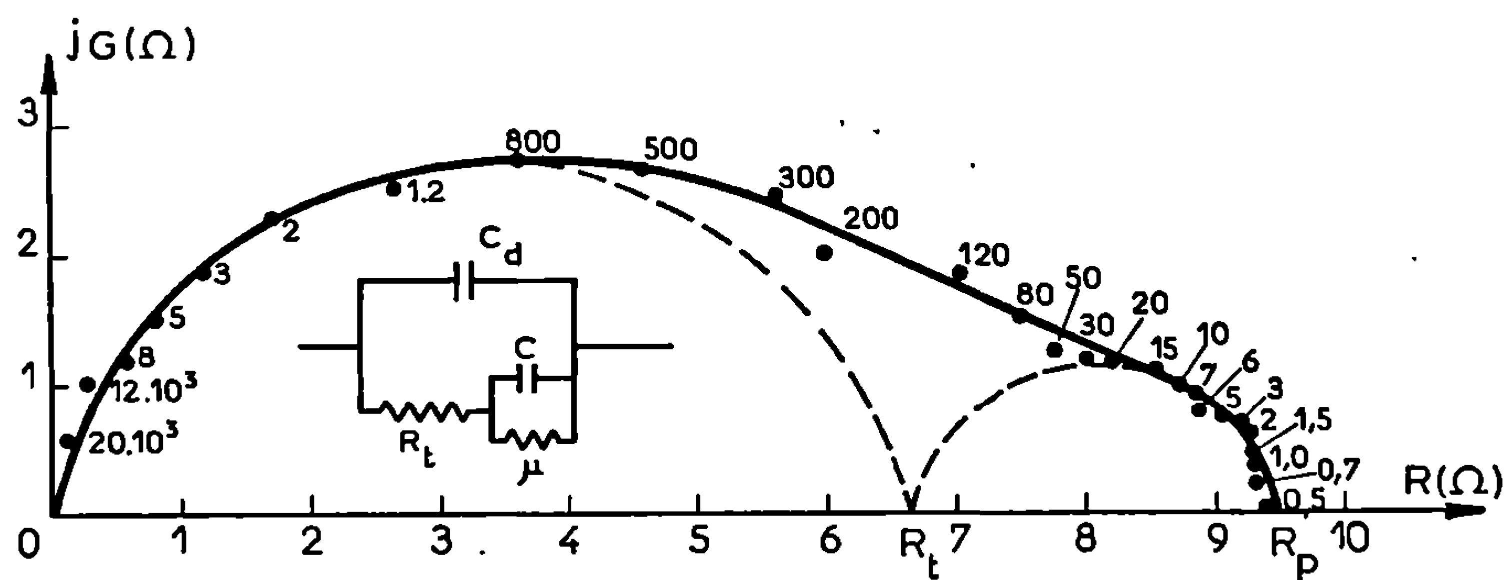


Fig. 3.

section des asymptotes et une constante de temps capacitive (C, μ), G > o sur la figure 3, pour des tensions supérieures. R_t, ρ et μ se calculant en portant dans les relations ([4]) :

$$R_t = \frac{2}{I(b_1 + b_2)}; \qquad \rho = 2\frac{I_1 + I_2}{I(I_1 - I_2)(b_1 - b_2)}, \qquad \mu = -\frac{R_t^2}{\rho + R_t},$$

les valeurs de I, I_1, I_2, b_1 et b_2 tirées de la figure 1, ont pu être confrontées à leurs déterminations expérimentales déduites des diagrammes (*voir* tableau). Le bon accord trouvé dans une large plage de pH et de tension constitue un argument quantitatif en faveur du mécanisme 2. La valeur de la densité superficielle maximale β des OH, déduite aussi bien de

$$C = -\beta F \frac{I(b_1 + b_2)^2}{(I_1 - I_2)(b_1 - b_2)}$$

que de

$$L = \frac{4\beta F}{I(I_2 - I_1)(b_1 - b_2)}$$

(dernière ligne du tableau) appuie cette conclusion car, comparable à la densité des atomes de fer, elle corrobore l'hypothèse de l'adsorption d'un

groupe OH sur chaque Fe passant en solution. Ce fer industriel obéit donc au même mécanisme de dissolution qu'un fer plus pur et ayant moins

pH	0,03.		1,61.		2,68		3,50	
I (mA)	4	7	4	7	4	7	4	7
R_t exp(Ω)	9,0	5,6	10,9	6,6	10,3	5,8	10,4	6,7
R_t calc(Ω)	9,5	5,4	9,5	5,4	9,5	5,4	9,5	5,4
ρ exp(Ω)	23	12	44	25	∞			
ρ calc(Ω)	22	13	46	30	∞			
μ exp (Ω)					0	18,5	35,2	2,6
μ cal(Ω)					0	19,2	7,8	1,5
L (mH)	38	15	77	31	∞			
C (μF)					∞	7,7	11,4	31
β (10^{-9}M.cm^{-2})	1,9 ±0,4	1,6 ±0,4	1,3 ±0,5	1,4 ±0,5	Ind.	2,2 ±1,1	2 ±1,1	2,1 ±1,5

de sites actifs. Contrairement à ce que certains auteurs ont avancé (5) la présence de ceux-ci n'aurait pas un rôle catalytique favorisant le mécanisme 1 mais modifierait essentiellement la cinétique du dégagement de l'hydrogène (3). La permanence du mécanisme 2 a pu être étendue à la dissolution du fer en présence de substances organiques inhibitrices de corrosion, que leur effet soit habituellement interprété par une action sur la réaction cathodique (butyne-2 diol-1.4) ou anodique (*o*-phénanthroline) (6).

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) K. E. Heusler, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 582.
(2) J. O'M. Bockris, D. Drazic et A. R. Despic, *Electrochim. Acta*, 4, 1961, p. 315.
(3) Ph. Morel, *Thèse*, Paris, 1968, n° C.N.R.S. AO 2346, *Traitements de surface*, 1969, 89, p. 9 et 91, p. 37.
(4) M. Keddam, *Thèse*, Paris, 1968, n° C.N.R.S. AO 2198, *Traitements de surface* (à paraître).
(5) W. Lorenz et G. Eichkorn, *Ber. Buns. Ges.*, 70, 1966, p. 99.
(6) I. Epelboin, M. Keddam et Ph. Morel, Communication au 4e *Congrès de corrosion métallique*, Amsterdam, 1969 (sous presse).

(*Groupe de Recherche n° 4 du C.N.R.S., Physique des Liquides et Électrochimie, associé à la Faculté des Sciences de Paris,*
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations entre la hauteur des pics de frottement intérieur dus aux dislocations dans le molybdène polycristallin, et les différents stades de la courbe effort-déformation à 20°C.* Note (*) de MM. GEORGES RIEU, JACQUES DE FOUQUET et ANDRÉ NADEAU, présentée par M. Georges Chaudron.

Des mesures de frottement intérieur effectuées sur du molybdène polycristallin de pureté 4 N 5, à des fréquences de l'ordre de 19 kHz, ont montré l'existence d'une correspondance étroite entre la hauteur des pics observés entre 77 et 700°K et les différents stades de la courbe effort-déformation à 20°C. L'existence d'un spectre discret de pics P_β, l'apparition des pics au cours du domaine élastique et leur évolution comparée à la densité des dislocations ont été établies.

Les mesures de frottement intérieur ont été effectuées sur des barreaux cylindriques de longueur 150 mm, et de diamètre initial 5 mm, vibrant en traction compression à des fréquences voisines de 19 kHz, sous vide. Le métal utilisé est du molybdène polycristallin de teneur totale en impuretés interstitielles inférieure à 50.10^{-6}. La vitesse de montée en température depuis 77°K était de 50°/h, jusqu'à 700°K. Les échantillons recuits 5 h à 800°C ont été déformés par compression à la température ambiante à une vitesse de $3{,}3.10^{-3}$/mn et maintenus 1 h à cette température avant les mesures.

1. SPECTRE DE FROTTEMENT INTÉRIEUR ENTRE 77 ET 700°K EN FONCTION DE LA DÉFORMATION PRÉALABLE A 20°C. — Les courbes de frottement intérieur (Q^{-1}) en fonction de la température, après déformation (*fig.* 1) font apparaître un premier pic P_α au voisinage de 145°K, et dans l'intervalle 200-650°K un ensemble « discret » de pics P_β dont les hauteurs respectives dépendent du taux de déformation préalable ε et de la contrainte appliquée correspondante σ [1].

Pour des déformations inférieures à la limite élastique apparente la hauteur des pics P_β est supérieure à celle des pics P_α, les intensités de relaxation restant néanmoins inférieures à 2.10^{-4} pour l'ensemble du spectre.

Après des déformations comprises entre 0,01 et 1 % on observe une augmentation très rapide de l'amplitude des différents pics dont les hauteurs respectives atteignent $Q^{-1} = 2.10^{-3}$ (P_α) et $Q^{-1} = 1{,}6.10^{-3}$ (P_β) pour $\varepsilon = 1$ %. Les pics P_β deviennent en effet inférieurs au pic P_α à partir de $\varepsilon = 0{,}5$ %.

Au-delà de $\varepsilon = 1$ % la variation des pics P_α et P_β avec la déformation devient beaucoup plus lente, tout au moins pour des déformations inférieures ou égales à 5 % considérées ici.

Les courbes de frottement intérieur obtenues au refroidissement depuis 700°K montrent que les pics préalablement observés lors de la montée en température sont éliminés. Par contre, un nouvel écrouissage

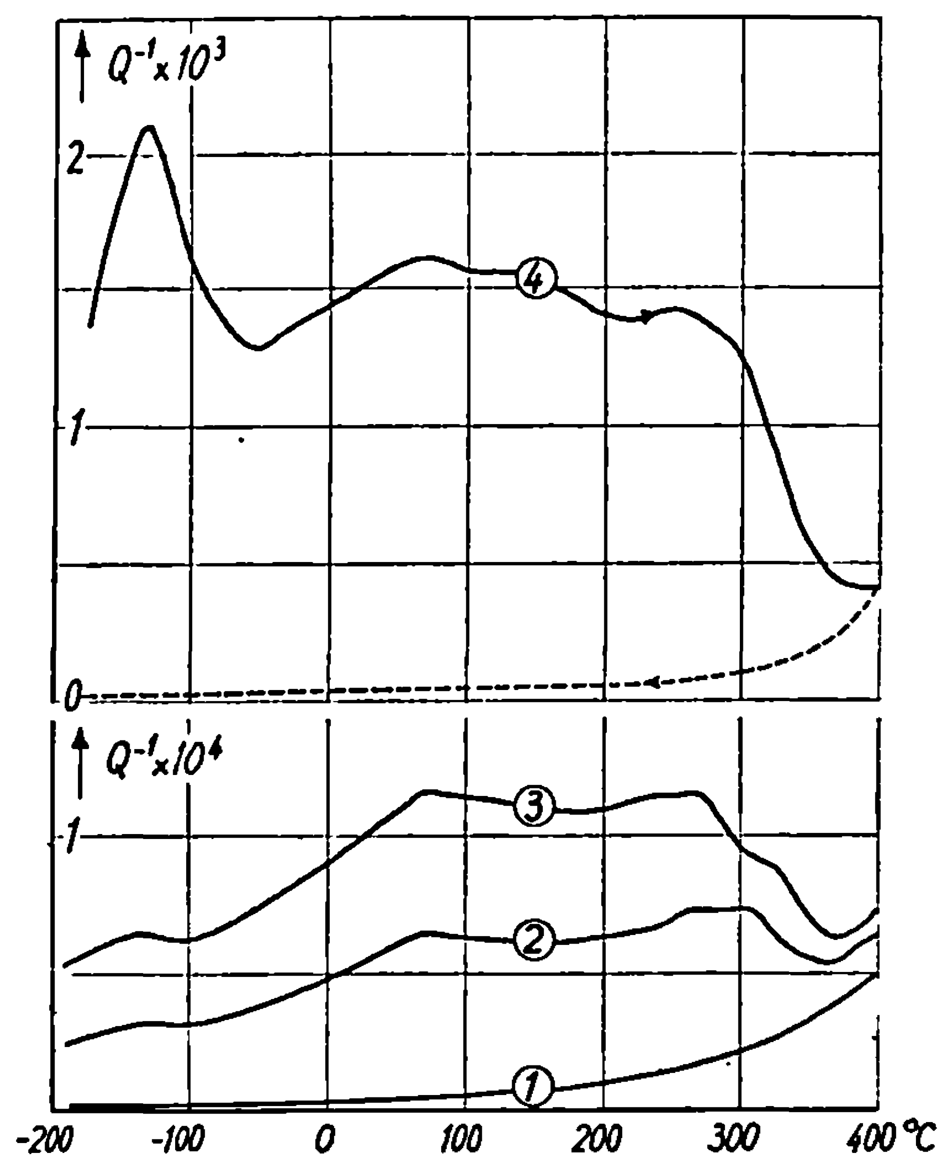


Fig. 1. — Spectre de frottement intérieur en fonction de la température. Molybdène polycristallin.
(1) Métal recuit, 5 h;800°C; (2) $\varepsilon = 0\,\%$, $\sigma = 40$ kg/mm²; (3) $\varepsilon = 0\,\%$, $\sigma = 45$ kg/mm²; (4) $\varepsilon = 1\,\%$, $\sigma = 65$ kg/mm².

à 20°C fait réapparaître ces pics avec des amplitudes comparables à celles obtenues par déformation directe du métal recuit à un même taux de déformation totale.

2. Relations avec la densité de dislocations. — La courbe effort-déformation du métal à 20°C satisfait avec une très bonne approximation à une expression de la forme

(1) $$\sigma = \sigma_0 + A.\varepsilon^m \quad \text{où} \quad \sigma_0 = 48\ \text{kg.m}^{-2} \quad \text{et}\ m = 0{,}49.$$

La représentation de la hauteur des pics P_α et P_β en fonction de la contrainte σ (*fig.* 2), en échelles logarithmiques, montre la correspondance entre l'évolution de ces pics et les différents stades de la courbe effort-déformation. Si on admet une variation de la densité de dislocations ρ en fonction de σ de la forme

(2) $$(\sigma - \sigma_0) = \text{Cte} \times \rho^{\frac{1}{2}},$$

et une variation de l'intensité de relaxation Q^{-1} en fonction de ρ de la forme [(2), (3)] :

(3) $$Q^{-1} = \text{Cte} \times \rho l^2$$

ou

(4) $$Q^{-1} = \text{Cte} \times \rho l b,$$

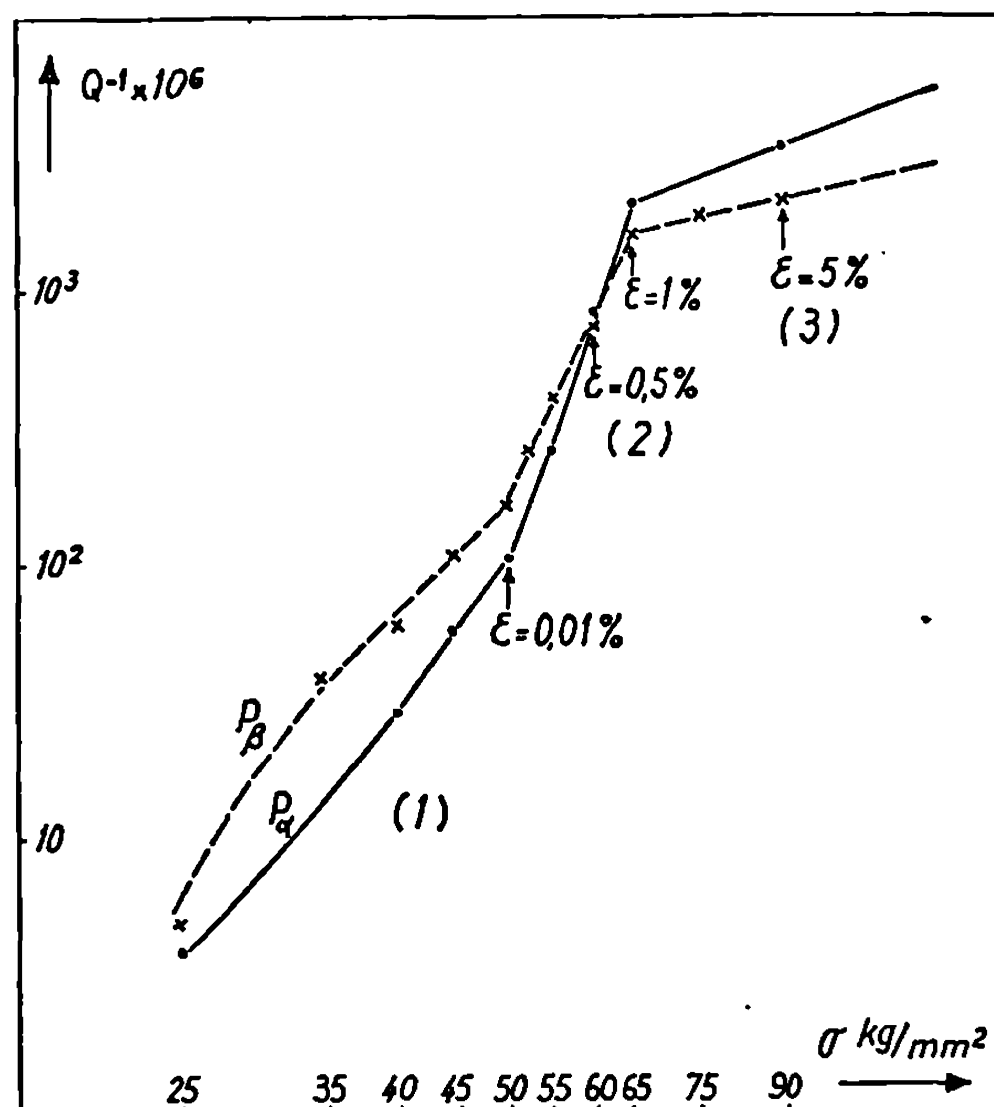


Fig. 2. — Hauteur des pics P_α et P_β en fonction de σ.
(1) Phase élastique; (2) $0{,}01\,\% < \varepsilon < 1\,\%$; (3) $\varepsilon > 1\,\%$.

où l désigne la longueur moyenne des boucles participant à la relaxation et b le vecteur de Burgers, les résultats expérimentaux ci-dessus, concernant P_α, et les relations (1), (2) et (4) conduisent aux valeurs raisonnables $\rho = 3.10^{-6}\ \text{cm}^{-2}$ et $l \simeq 100\ \text{Å}$ pour $\varepsilon = 0{,}01\ \%$. La relation (3) donne par contre une valeur de ρ beaucoup trop élevée.

Au-delà de $\varepsilon = 0{,}01\ \%$ l'évolution de P_α est conforme à une augmentation très rapide de ρ entre $\varepsilon = 0{,}01\ \%$ et $1\ \%$, et beaucoup plus faible ensuite, accompagnée d'une diminution de l. Les valeurs de l déduites des relations précédentes semblent indiquer cependant que le nombre de dislocations participant à la relaxation par rapport au nombre total de dislocations doit diminuer lorsque la densité de dislocations croît; des valeurs trop faibles de l sont en effet difficilement compatibles avec les mécanismes de relaxation considérés ici.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) R. H. CHAMBERS et J. SCHULTZ, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 467.
(2) A. SEEGER, H. DONTH et F. PFAFF, *Discussions Faraday Soc.*, 23, 1957, p. 19.
(3) V. K. PARE, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 332.

*(Laboratoire de Physique
des Matériaux,
École Nationale Supérieure de Mécanique
et d'Aérotechnique,
rue Guillaume-VII, 86-Poitiers,
Vienne.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Frottement intérieur et propriétés mécaniques dans l'air et dans l'hydrogène d'alliages* Nb-5Mo-N. Note (*) de MM. **Roland Geschier**, **Claude Vercaemer**, **Jean Guille** et **Auguste Clauss**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs étudient le pic de Snoek dû à l'azote ainsi que les propriétés mécaniques à température ambiante dans l'air et dans l'hydrogène des alliages Nb-5, 3Mo-N. Une fragilité importante est mise en évidence dans l'hydrogène sec. La présence de vapeur d'eau dans l'hydrogène supprime ce phénomène de fragilisation.

La fragilité en atmosphère d'hydrogène, observée dans le cas de solutions solides Nb-O et Nb-N [1], nous a conduits à envisager l'influence de l'oxygène et de l'azote sur les propriétés mécaniques dans l'air et dans l'hydrogène d'un alliage Nb-Mo. En outre, l'étude du frottement intérieur nous a permis de déterminer l'influence du molybdène sur les pics de Snoek du niobium. Nous donnons ci-après les résultats concernant l'azote.

Le niobium pur et l'alliage Nb-Mo à 5,3 % atomique de molybdène, dont l'analyse physicochimique a été donnée par ailleurs [7], se présentent sous forme de fils de 3/10 de millimètre de diamètre. Les solutions solides Nb-N et Nb-Mo-N sont préparées selon les séquences suivantes :

	Nb-N.	Nb-Mo-N.
Recuit de recristallisation sous vide (10^{-6} Torr)....	5 mn à 975°C	15 mn à 1 320°C
Recuit de contamination sous pression partielle d'azote (2.10^{-3} Torr)..	Durée variable comprise entre o et 15 mn à 1 600°C.	
Recuit d'homogénéisation sous vide (10^{-6} Torr)...	12 mn à 1 600°C	12 mn à 1 600°C

La teneur en azote des échantillons est déterminée par gravimétrie. L'analyse aux rayons X permet de vérifier la mise en solution solide de l'azote; les paramètres de maille des alliages Nb-N et Nb-Mo-N croissent linéairement en fonction de la teneur en azote (*fig.* 1).

Le maximum du pic de Snoek caractéristique de l'azote se situe à 280°C pour le niobium et à 305°C pour l'alliage Nb-5,3 Mo (fréquence : 0,6 Hz). La largeur à mi-hauteur du pic est augmentée par la présence de molybdène dans le niobium.

Les courbes représentatives de Q^{-1}_{max} en fonction de la teneur en azote se décomposent en deux segments de droite (*fig.* 2). Dans le cas du

niobium, on déduit de la pente du premier segment la relation : $Q^{-1}_{max} = 0{,}046$ C % at. N. Ce coefficient de proportionnalité est en très bon accord avec les valeurs trouvées par Powers et Doyle [3] et Szkopiak [4]. La pente du deuxième segment de droite est 0,014. Dans le cas de l'alliage Nb-5,3 Mo, les pentes des deux segments de droite, respectivement de 0,015 et 0,006, sont plus faibles que dans le cas du niobium. La brisure observée dans les deux cas pourrait être due à l'existence d'une

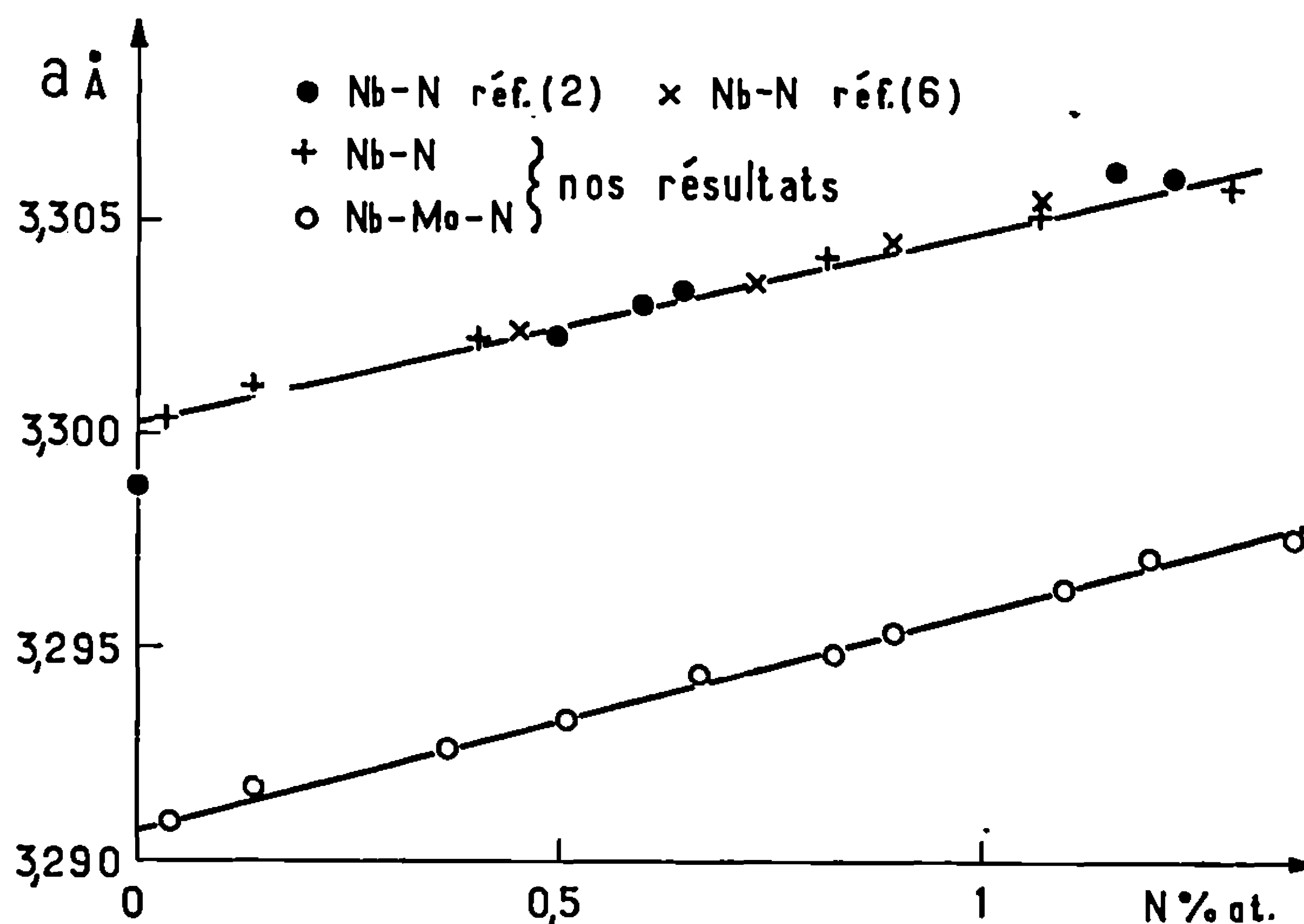


Fig. 1.

surstructure qui apparaîtrait au-delà d'une certaine teneur en azote; une telle surstructure a déjà été signalée dans les alliages Nb-N par R. Kieger [6].

Le dosage de l'azote interstitiel par la méthode du frottement intérieur paraît donc possible, même au-delà de l'apparition de cette brisure. Il est néanmoins nécessaire, comme dans le cas des solutions solides Nb-Mo-O [7], de préciser les conditions de préparation des solutions solides.

La fragilité de l'alliage est caractérisée par sa capacité de déformation mesurée par l'allongement à la rupture. Les échantillons ont été rompus, à température ambiante, dans l'air et dans l'hydrogène ($p = 1$ atm) à une vitesse réelle de $1{,}2 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Les résultats sont représentés dans la figure 3.

1. Propriétés mécaniques dans l'air. — La limite élastique $E_{0,2\%}$ croît linéairement en fonction de la teneur en azote. L'allongement à la rupture décroît régulièrement et tend vers une valeur nulle pour l'échantillon le plus chargé en azote; les ruptures de cet échantillon interviennent au cours de la montée élastique.

2. Propriétés mécaniques dans l'hydrogène. — La comparaison des limites élastiques dans l'air et dans l'hydrogène confirme les observations faites antérieurement : la présence d'hydrogène ne modifie pas la valeur de la limite élastique. Par contre, l'allongement à la rupture est très sensible à la nature de l'environnement.

a. Essais de traction effectués dans l'hydrogène sec. — Lorsque les essais sont effectués dans une atmosphère d'hydrogène « U » préalablement séché sur colonne de P_2O_5, les valeurs de l'allongement à la rupture sont

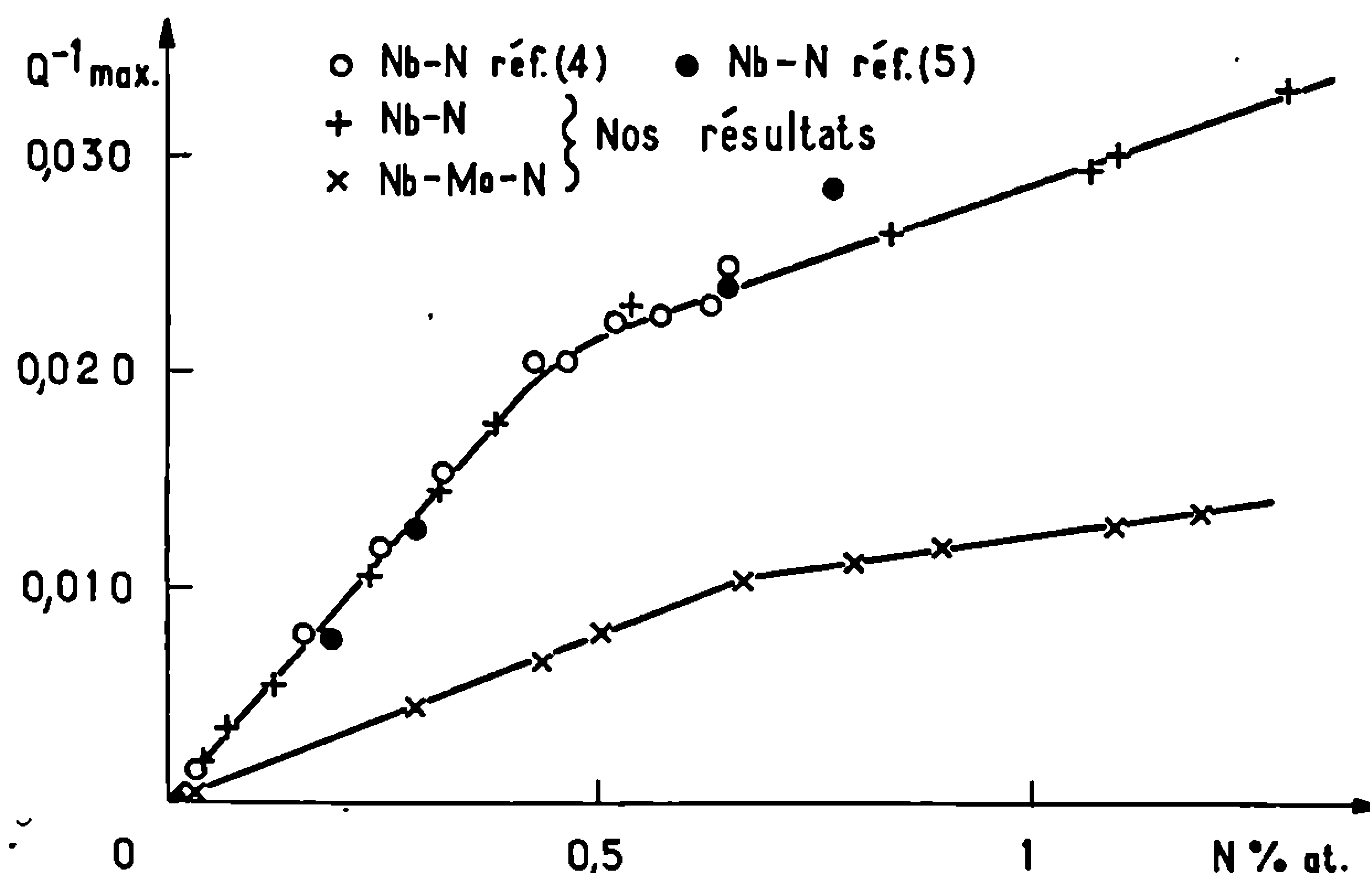


Fig. 2.

considérablement plus faibles que dans l'air. Pour l'alliage le plus pur l'allongement à la rupture n'est plus que de 4 %.

b. Essais de traction effectués dans l'hydrogène humide. — L'hydrogène « U » traverse un flacon laveur contenant de l'eau avant de parvenir dans la chambre d'essai. Dans ces conditions, les valeurs de l'allongement sont analogues à celles déterminées dans l'air. La fragilité est donc totalement supprimée par la présence de vapeur d'eau dans l'hydrogène.

Les faits expérimentaux rapportés ici sont similaires à ceux observés lors de l'étude parallèle sur l'influence de l'oxygène ([8]). En atmosphère d'hydrogène, l'influence de l'élément interstitiel, oxygène ou azote, est relativement peu marquée comparée à celle du molybdène : l'étude d'autres alliages binaires de niobium permettra de mieux définir le rôle joué par l'élément en substitution.

L'inhibition du phénomène de fragilisation par la vapeur d'eau dépend très certainement de la pression partielle de la vapeur d'eau. Il est probable que d'autres gaz puissent avoir un effet inhibiteur analogue;

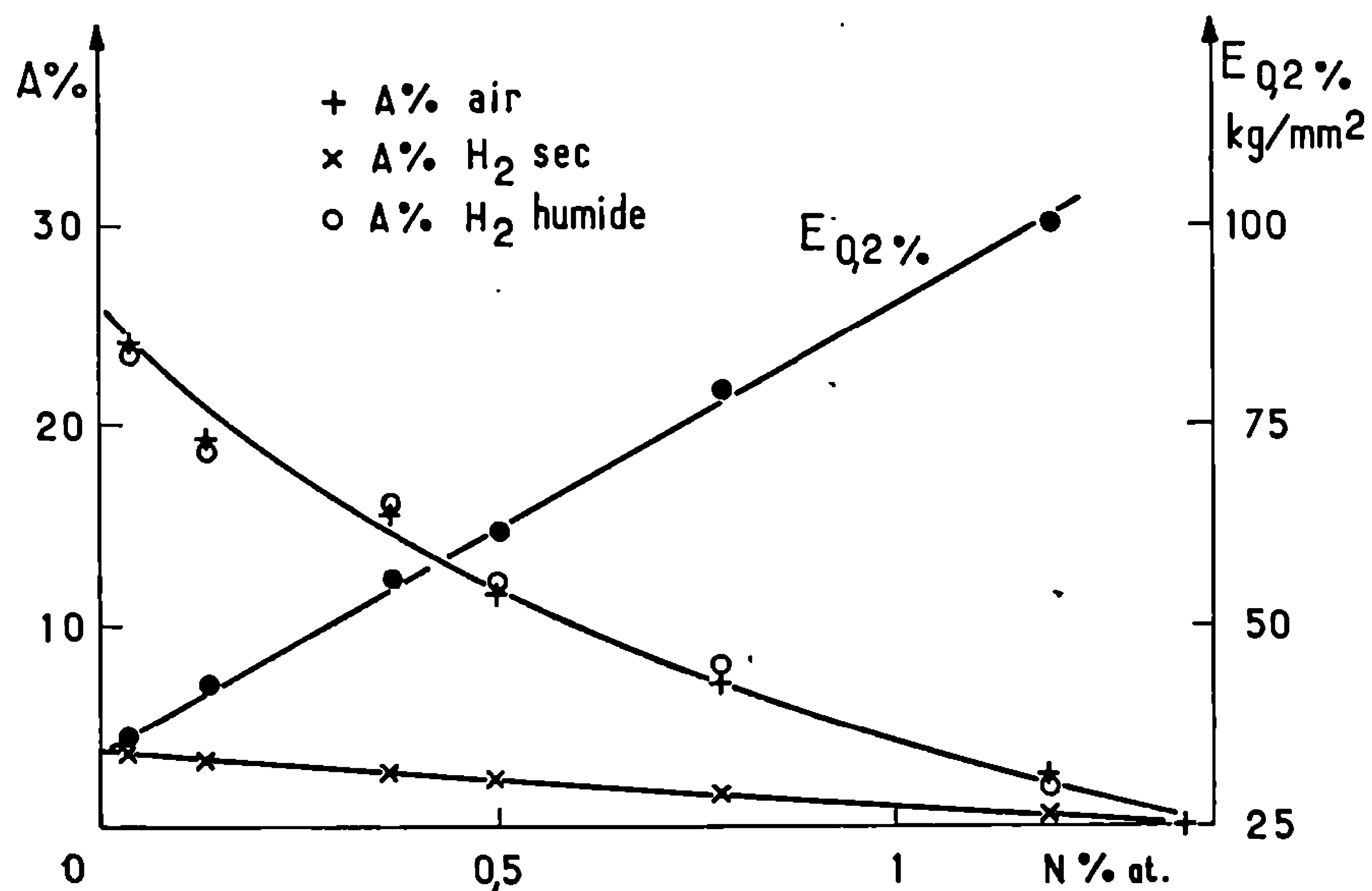


Fig. 3.

l'influence d'additions de CO_2, O_2, Ar à l'hydrogène est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) R. KIEGER, A. CLAUSS et H. FORESTIER, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 64, n° 2, 1967, p. 195.

(2) A. TAYLOR et N. J. DOYLE, *J. Less Common Metals*, 13, 1967, p. 399-412.

(3) R. W. POWERS et M. V. DOYLE, *Trans Metal. Soc. A.I.M.E.*, 209, 1957, p. 1285.

(4) Z. C. SZKOPIAK, *J. Less Common Metals.*, 19, 1969, p. 93-103.

(5) E, GEBHARDT, W. DÜRSCHNABEL et G. HÖRZ, *J. of Nuclear Materials*, 18, 1966, p. 119-133.

(6) R. KIEGER, *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1968.

(7) C. VERCAEMER et A. CLAUSS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 803.

(8) C. VERCAEMER, R. GESCHIER, J. GUILLE et A. CLAUSS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1494.

(Faculté des Sciences
de l'Université de Strasbourg,
Laboratoires de Chimie générale et
de Physicochimie des Solides,
1, rue Biaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Membranes échangeuses d'ions à ionisation variable : Acide acrylique greffé sur polytétrafluoroéthylène* (PTFE). Note (*) de MM. Éric Sélégny, Michel Métayer et Roger Folliard, présentée par M. Georges Champetier.

On peut fixer la densité de charge de membranes de PTFE greffées radiochimiquement par l'acide acrylique en faisant varier l'ionisation et le taux de greffage. Il a été possible de comparer les valeurs de quelques paramètres : concentration en ions compensateurs, exclusion du co-ion, conductivité. La teneur en eau en fonction de la force ionique et du degré de neutralisation doit être remarquée à cause de l'existence d'une valeur minimale.

Avec des membranes échangeuses d'ions porteuses de groupements ionisables faiblement basiques ou acides, on peut contrôler le degré d'ionisation en faisant varier le pH et la force ionique. Une étude générale a été effectuée dans notre équipe par Métayer sur des membranes échangeuses d'anions d'alcool polyvinylique aminé, à caractère hydrophile ([1]). Il nous a semblé intéressant de poursuivre les recherches dans cette voie en étudiant des membranes carboxyliques échangeuses de cations, sur lesquelles les connaissances actuelles sont limitées ([2]).

TABLEAU.

$\bar{q}_R$: concentration des ions compensateurs par unité de volume de membrane gonflée;
$\bar{x}$: rapport du nombre de groupes échangeurs neutralisés à la capacité utilisable;
$\bar{m}_R$: molalité des ions compensateurs dans l'eau de gonflement;
$\bar{m}_Y$: molalité de l'électrolyte absorbé dans l'eau de gonflement.

q_R (méq.cm^{-3}).	Taux de greffage (%).	$\bar{x}$.	$\bar{m}_R$ (méq.g^{-1}).		$\bar{m}_Y$ (méq.g^{-1}).		$10^3 \bar{\chi}$ Ω^{-1}. cm^{-1}.	
0,38.....	2,4	1,0	5,5	–	$1,0_3$	–	0,9	–
	34	0,10	–	2,2	–	$0,8_0$	–	0,8
1,10.....	6,0	1,0	5,7	–	$0,4_8$	–	5,9	–
	34	0,30	–	4,2	–	$0,4_9$	–	3,0
1,38.....	7,5	1,0	6,5	–	$0,3_2$	–	8,3	–
	34	0,39	–	4,7	–	$0,3_8$	–	4,8
1,77.....	13,5	1,0	5,3	–	$0,2_6$	–	14,2	–
	34	0,54	–	5,1	–	$0,2_8$	–	9,2
1,85.....	16,3	1,0	4,9	–	$0,2_6$	–	19,1	–
	34	0,57	–	5,2	–	$0,2_7$	–	10,2
2,12.....	18,7	1,0	5,1	–	$0,2_9$	–	18,6	–
	34	0,70	–	5,3	–	$0,2_3$	–	15,2
2,18.....	21,0	1,0	5,3	–	$0,2_5$	–	21,2	–
2,60.....	34	1,00	–	5,4	–	$0,2_6$	–	25,0
3,12.....	27,1	1,0	5,9	–	$0,2_3$	–	33,2	–

Les échantillons dont nous disposons ont été préparés selon une méthode mise au point par Chapiro et Seidler ([3]) en soumettant des films de PTFE au rayonnement γ d'une source de cobalt 60 en présence d'acide acrylique. Le système est donc caractérisé par un polyacide faible relativement hydrophile fixé sur un support très hydrophobe possédant une grande inertie chimique et des propriétés physiques remarquables, bien que le greffage fasse subir au PTFE un certain fluage ([4]) au-delà d'un certain taux.

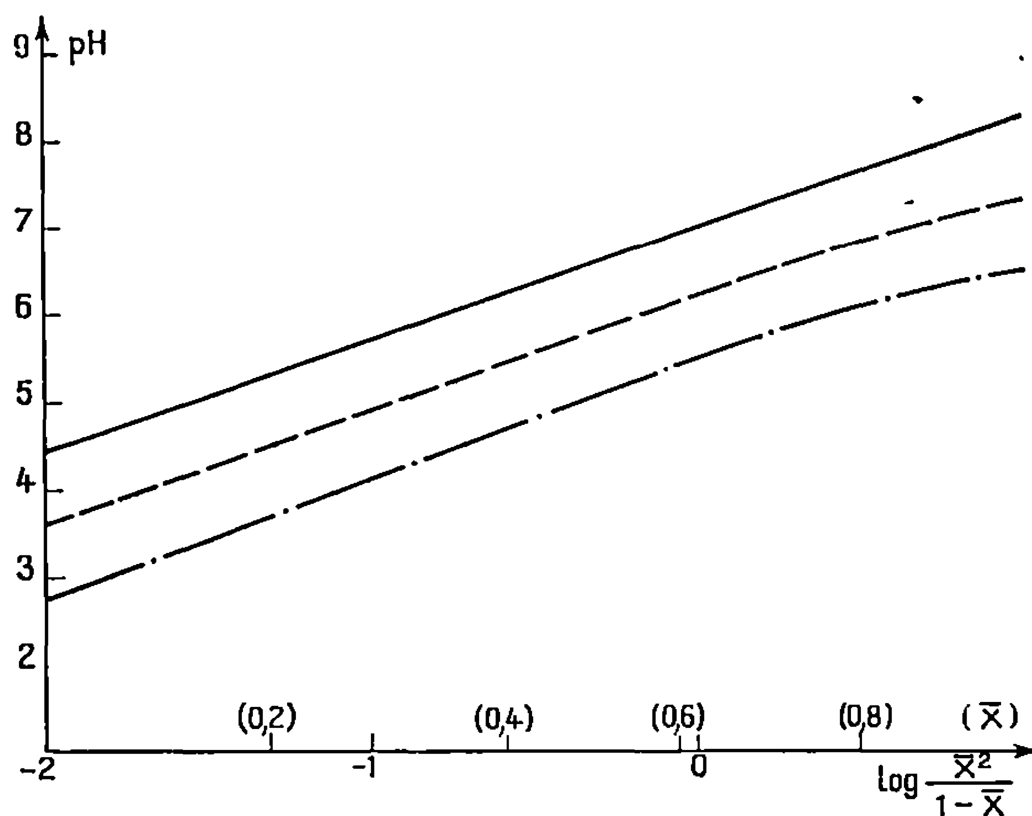


Fig. 1. — pH en fonction de $\log[\bar{x}^2/(1-\bar{x})]$ ($\bar{x}$: degré de neutralisation).

Solution de KCl de force ionique : 1 (—·—·); 0,1 (— — —) 0,01 (————).

Les études antérieures [([1]), ([5])] ont montré qu'il était d'abord nécessaire de déterminer les propriétés d'échange d'ions à l'équilibre avec des solutions d'électrolyte pur. Les propriétés électrochimiques générales sont en effet conditionnées par le comportement des échantillons vis-à-vis des solutions de l'électrolyte d'équilibre : concentration interne en ions compensateurs, exclusion du co-ion, teneur en eau.

La figure 1 représente le degré de neutralisation $\bar{x}$ en fonction du pH. Nous avons représenté le pH en fonction de $\log[\bar{x}^2/(1-\bar{x})]$, ce qui permet de vérifier l'équation

$$\text{pH} = \text{pK} + \frac{1}{z}\,\text{pK}_{\text{H}}^{\text{M}} + \log\frac{\bar{x}^{\frac{z+1}{z}}}{1-\bar{x}} - \log\frac{z}{\rho}\,[\text{M}^{z+}],$$

proposée par Sélégny, Korngold et Merle ([6]) pour les résines faiblement acides. La pente de la courbe qui théoriquement devrait être de 1 se révèle en fait légèrement supérieure. Cela peut s'expliquer par la variation de gonflement du matériau au cours de la neutralisation qui en modifie la structure ([7]).

Dans le cas qui nous intéresse, *il a été possible de faire varier la densité de charge de deux manières différentes :*

1° A neutralisation complète $\bar{x} = 1$, on choisit des échantillons dont les *taux de greffage sont différents* (série à taux de greffage variable).

2° En prenant un échantillon dont le taux de greffage est fixé à 34 %, *on fait varier l'ionisation* ($0 < \bar{x} < 1$) (série à $\bar{x}$ variable).

Nous avons fait figurer, en regard, dans un tableau (Tableau) les valeurs de différents paramètres trouvées dans l'un et l'autre cas. On s'aperçoit

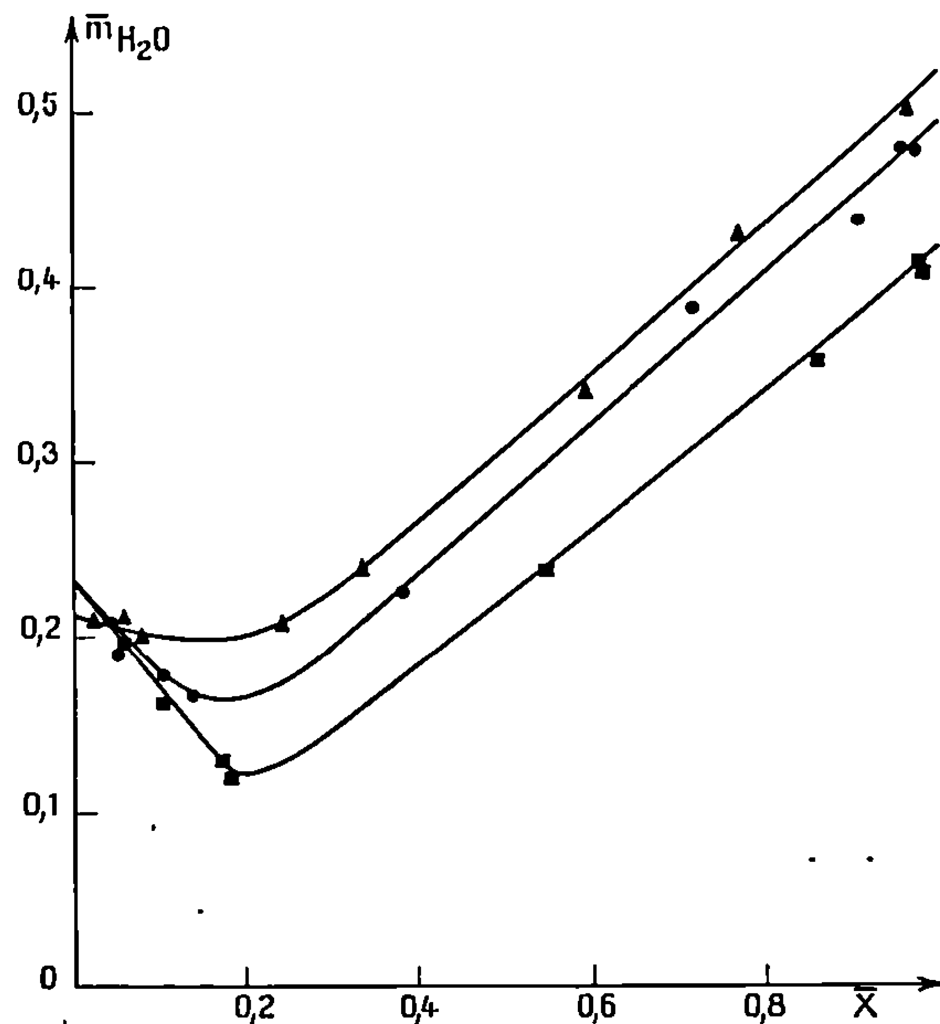


Fig. 2. — Teneur en eau en fonction du degré de neutralisation $\bar{m}_{H_2O}$ cm³ d'eau par gramme de membrane sèche).

Solution de KCl de force ionique : 1 (■); 0,1 (●); 0,01 (▲).

que les *molalités en ions compensateurs* $\bar{m}_R$ *et en co-ions* $\bar{m}_Y$ (déterminées en milieu de force ionique KCl N) *ont des valeurs comparables*, alors que les conductivités spécifiques $\bar{\chi}_s$ sont plus élevées dans la série à taux de greffage variable que dans la série à $\bar{x}$ variable, pour une même densité de charge apparente $\bar{q}_R$.

Les propriétés de gonflement révèlent une anomalie (*fig.* 2); en effet, la teneur en eau $\bar{m}_{H_2O}$ (volume d'eau par unité de masse sèche de membrane) présente *une valeur minimale pour un degré de neutralisation voisin de* $\bar{x} = 0,2$. Cette valeur *est d'autant plus basse que la force ionique est plus élevée.*

A degré de neutralisation nul, *la teneur en eau est indépendante de la force ionique.* Dès qu'il y a apparition de groupes chargés, les forces dues aux interactions entre les espèces chargées modifient la structure de la membrane. Dans le cas présent, cela se traduit par un rapprochement

plus ou moins prononcé des sites. Au-delà de $\bar{x} = 0,2$, la teneur en eau suit une loi conforme aux résultats déjà trouvés par ailleurs [(1), (5)]. *Il semble que de tels changements de structure apparaissent assez régulièrement quand il y a juxtaposition de groupements hydrophobes et de groupements à caractère plus ou moins hydrophile* [(8), (10)].

La connaissance de ces divers paramètres nous permet d'approcher les caractéristiques générales du matériau étudié ; ainsi, il a été possible d'entreprendre une étude cinétique des espèces mobiles et en particulier d'ions bivalents à l'intérieur de la membrane dont les résultats sont à comparer à ceux obtenus par E. Sélégny et J. C. Fenyo en électrophorèse sur des papiers échangeurs d'ions carboxyliques (9). Ces résultats feront l'objet d'un prochain Mémoire.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) M. MÉTAYER, *Thèse*, Rouen, 1969; E. SÉLÉGNY, Y. MERLE et M. MÉTAYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2400; E. SÉLÉGNY et M. MÉTAYER (à paraître).

(2) H. P. GREGOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 642.

(3) A. CHAPIRO et P. SEIDLER, *Eur. Polymer. Journal*, 1, 1965, p. 189-205.

(4) G. BEX, A. CHAPIRO, M. HUGLIN, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et T. O'NEILL, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Bruxelles-Louvain, 1967.

(5) Y. PRIGENT, *Thèse*, Rouen, 1967; E. SÉLÉGNY et Y. PRIGENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2245-2252, 3609-3615 et 3615-3620.

(6) E. SÉLÉGNY, E. KORNGOLD et Y. MERLE, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 897-898.

(7) E. SÉLÉGNY, M. MÉTAYER et Y. MERLE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 157-160.

(8) E. SÉLÉGNY et P. SEGAIN, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 902-903.

(9) E. SÉLÉGNY et J. C. FENYO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3439-3444.

(10) E. SÉLÉGNY, G. MULLER et C. RIPOLL, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Rouen, 76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la transformation de cristaux d'hydroxyde de cadmium en oxyde : considérations morphologiques.* Note (*) de M. **Jean-Claude Niepce** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

L'évolution morphologique de monocristaux d'hydroxyde de cadmium en cristaux d'oxyde présente des analogies mais aussi des différences très marquées suivant que la transformation est lente ou rapide.

Cette transformation comprend en fait deux phénomènes distincts : la conversion du réseau hexagonal de l'hydroxyde en réseau cubique de l'oxyde et le départ de l'eau. Le présent travail étant effectué par microscopie, nous conviendrons d'appeler vitesse de transformation la vitesse de propagation de l'oxyde au sein des monocristaux de départ. Cette vitesse augmente lorsque le cristal est soumis à des conditions de température et de pression figurant sur des isostères de plus en plus éloignées de la courbe de transformation $Cd(OH)_2 \rightarrow CdO, H_2O$ [(1), (2)]. Cette courbe a été déterminée pour des échantillons pulvérulents (*) dont la taille moyenne des grains est comprise entre 5.10^{-2} et 1 μ. Elle ne nous servira ici qu'à situer approximativement le phénomène, car, sans l'avoir tracée dans le cas de monocristaux, nous sommes certains que, pour une pression donnée, la température d'apparition de l'oxyde est inférieure de 10 à 20°C à celle indiquée par la courbe précédente.

Le présent travail a été effectué sur des monocristaux provenant d'une même souche. Certains sont soumis à une transformation lente($p_{H_2O} = 15$ Torr, $150°C < t < 160°C$), d'autres à une transformation rapide ($p_{H_2O} = 15$ Torr, $t > 190°C$), la température étant maintenue constante durant toute la transformation. Les expériences ont été répétées un nombre suffisant de fois pour acquérir l'assurance de la reproductibilité des phénomènes qui vont être décrits.

Les monocristaux d'hydroxyde de cadmium sont préparés dans des creusets d'argent ou de nickel par la méthode de De Schulten (3). Ils se présentent sous la forme de fines plaquettes hexagonales, parfaitement transparentes et incolores, de quelques microns d'épaisseur et d'un diamètre compris entre 10^{-2} et 2 mm. Ces plaquettes sont développées perpendiculairement à l'axe ternaire et présentent la symétrie $\bar{3}$.

La transformation de l'hydroxyde en oxyde est effectuée dans un four adapté à la platine d'un microscope « Leitz » et permettant d'opérer sous pression de vapeur d'eau contrôlée entre 0 et 20 Torr. Grâce à sa teinte brune, on peut suivre l'apparition et l'expansion de l'oxyde sur les monocristaux. La réaction étudiée étant irréversible ou très difficilement réversible, l'état de surface des cristaux à différentes étapes de leur transfor-

mation a pu être étudié par microscopie électronique classique et microscopie électronique à balayage.

Apparition de l'oxyde (Microscopie optique : G×200). — On constate que les sites d'apparition de la nouvelle phase sont toujours en nombre restreint sur une plaquette monocristalline et ceci d'autant plus que la température de transformation est plus basse. L'observation faite

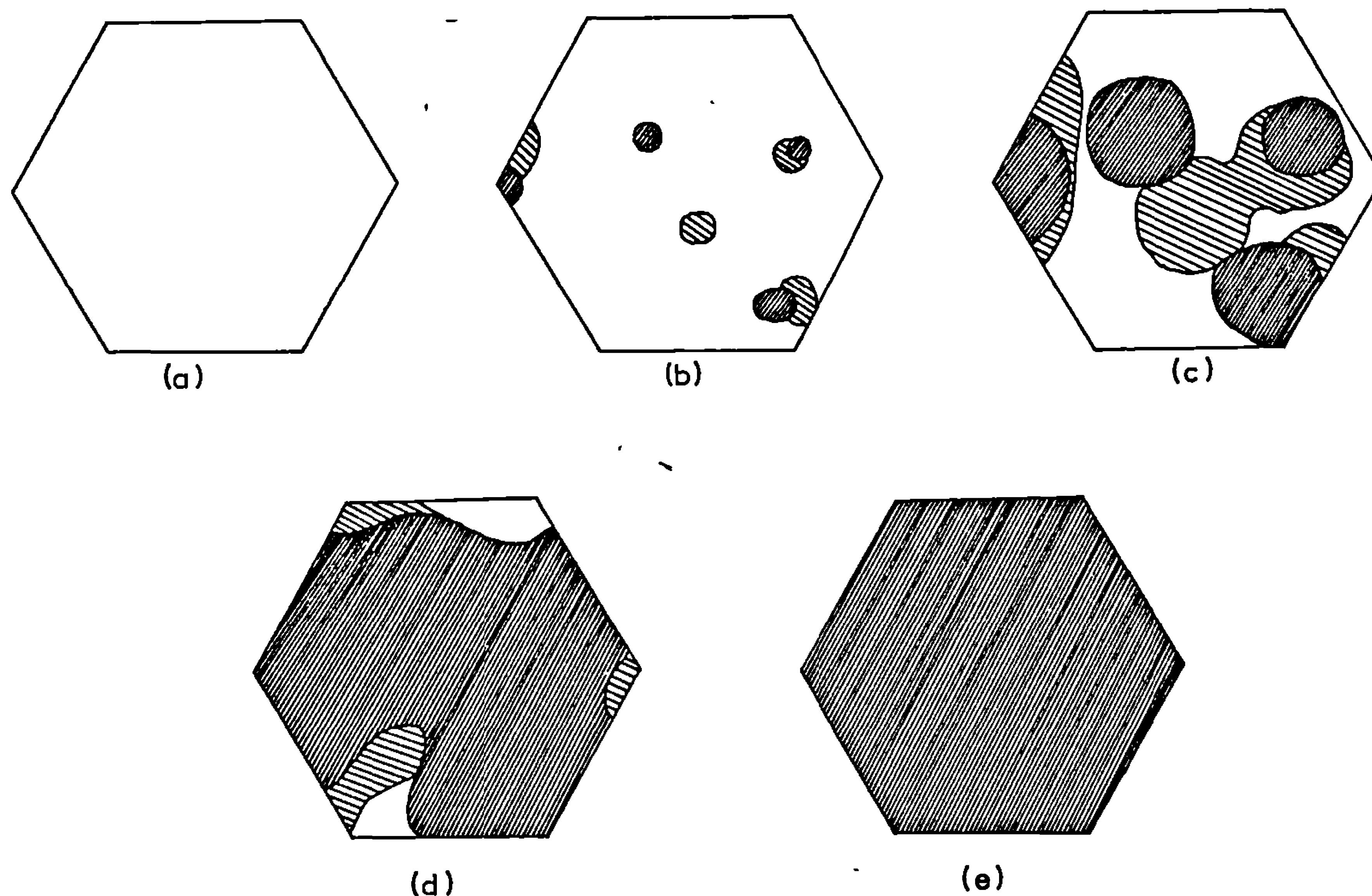


Fig. 1.

Hydroxyde transparent;

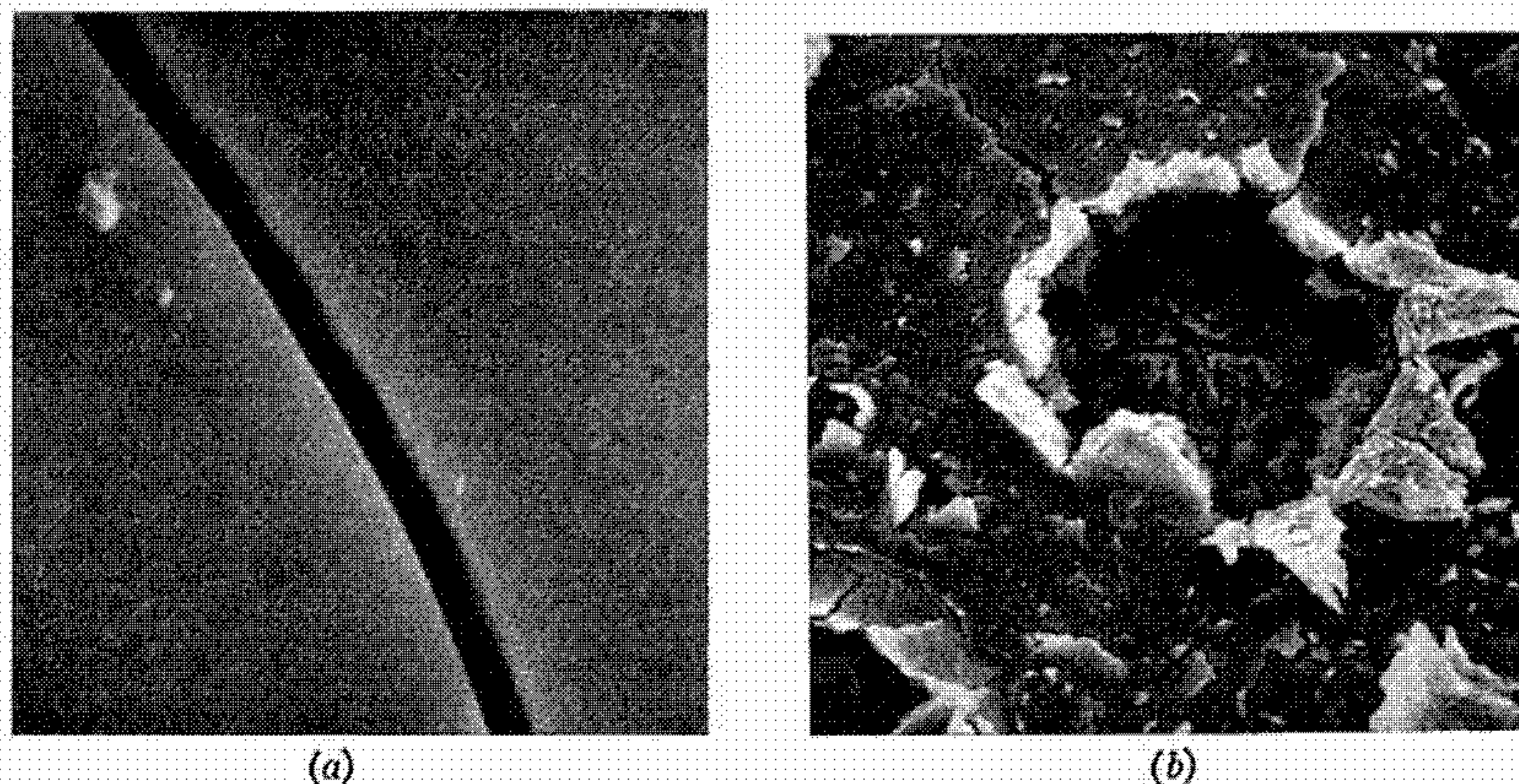
Oxyde se développant à la surface supérieure;

Oxyde se développant dans des plans proches de la base du cristal.

précédemment et selon laquelle les températures de transformation à une pression donnée, sont plus basses pour des monocristaux que pour des échantillons pulvérulents, est retrouvée lorsqu'on examine un ensemble de monocristaux. Certains restent inaltérés dans les conditions où d'autres sont transformés. Cette observation a également été faite par thermogravimétrie : dans le cas d'une décomposition lente, le palier final du thermogramme étant prolongé plusieurs jours, nous avons toujours constaté, parmi les cristaux d'oxyde obtenus, la présence de quelques cristaux d'hydroxyde. Ce phénomène, qui est surtout observé pour des cristaux très petits et bien formés, souvent situés à la surface de gros cristaux

ayant subi la transformation complète, incite à penser qu'il est lié à un certain degré de perfection cristalline.

EXPANSION DE L'OXYDE (Microscopie optique). — La progression de l'oxyde a lieu avec la même vitesse dans toutes les directions du plan (00.1) à partir du site d'apparition. La transparence du monocristal d'hydroxyde permet d'observer l'apparition de sites et l'expansion de l'oxyde à la fois sur la face supérieure et sur des plans proches de la base du cristal. On peut suivre séparément dans ces divers plans la progression de la réaction



(a) (b)

Fig. 2.

(a) G : 12 000 × 2.
Aspect uniformément lisse de la surface d'un cristal décomposé lentement.
(b) G : 5 800 × 2. Trou à la surface d'un cristal décomposé rapidement.

(*fig.* 1) et l'on constate que la vitesse de progagation est nettement plus grande dans le plan (00.1) que suivant l'axe *c* du cristal d'hydroxyde. Le cristal final conserve l'habitus du cristal initial mais devient plus fragile. Ces observations ont été faites dans le cas d'une transformation lente; si la décomposition est rapide, le processus semble analogue et l'habitus est en général conservé sauf dans le cas de cristaux très minces qui sont souvent disloqués en plusieurs fragments.

ÉTAT DE SURFACE (Microscopie électronique à balayage : G×500 à 20 000). — L'état de surface d'un cristal présente au contraire des aspects radicalement différents suivant que sa conversion en oxyde est opérée lentement ou rapidement. Nous présentons (*fig.* 2 *a*) la surface d'un cristal qui a été décomposé lentement et partiellement; perpendiculairement à la faille représentée sur le cliché, se trouve la limite (observée par microscopie optique) entre une tache d'oxyde et l'hydroxyde; même avec les grossissements importants du microscope électronique à balayage, on n'observe aucune différence dans les états de surfaces des deux zones.

Par contre, si la transformation est réalisée plus rapidement, on constate la formation de craquelures et de trous (*fig* 2 *b*).

Évolution de la surface spécifique. — Nous avons complété cette étude morphologique, sur monocristaux relativement gros, par une étude de l'évolution de la surface spécifique d'un produit pulvérulent (*) soumis à des paliers croissants de température. Les mesures effectuées par adsorption d'argon sont rapportées aux pourcentages d'eau retenue par l'oxyde; nous donnons dans le tableau suivant pour ces mêmes pourcentages, le diamètre moyen des cristallites, déterminé par diffractométrie X en cellule chauffante.

Tableau.

	Formule pondérale.				
	$Cd(OH)_2$.	$CdO, 0,85H_2O$.	$CdO, 0,60H_2O$.	$CdO, 0,20H_2O$.	$CdO, 0,15H_2O$.
S (m²/g)...........	9	15	21	23	27
Diamètre moyen (Å) suivant [110]....	310	230	230	230	230

Nous constatons que la surface spécifique augmente peu par rapport aux résultats obtenus pour d'autres hydroxydes. Le diamètre moyen des cristallites, bien que déterminé de façon très imprécise avec l'appareillage utilisé, semble demeurer constant.

Au-delà de 200°C, nous observons, en accord avec les résultats d'autres auteurs, une diminution de la surface spécifique correspondant certainement à un début de frittage. Il semble donc que le départ de l'eau libère une faible porosité sur les cristallites.

Ces premiers résultats montrent que l'évolution morphologiques et plus particulièrement l'état de surface dépendent de la vitesse à laquelle s'effectue la transformation.

Lorsque la conversion est lente, la quantité d'eau éliminée est faible, l'état de la surface parallèle aux plans (00.1) de l'hydroxyde demeure alors inchangés.

Si la transformation est rapide, une quantité d'eau plus importante que dans le cas précédent est brusquement évacuée du cristal, ce qui explique le bouleversement de la surface.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) J. C. Niepce, G. Watelle-Marion et D. Colson, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 632.
(2) J. C. Niepce et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 683.
(3) A. de Schulten, *Comptes rendus*, 101, 1885, p. 72.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude structurale de la transition d'une variété ferroélectrique en une variété non ferroélectrique.* Note (*) de M. **Henry Brusset**, Mme **Hélène Gillier-Pandraud** et M. **René Mahé**, présentée par M. Paul Bastien.

Il est déterminé par diffraction des rayons X sur monocristaux les deux structures apparaissant de part et d'autre de la transition du métaniobate de plomb : orthorhombique (métastable, ferroélectrique) et rhomboédrique (stable, non ferroélectrique).
Le réarrangement de structure peut être lié à l'interaction Nb^{+V}-Nb^{+V}.

Parmi les trois variétés polymorphes du métaniobate de plomb il existe une forme orthorhombique ferroélectrique, métastable, qui peut se transformer spontanément, à la température ordinaire, en forme rhomboédrique stable et non ferroélectrique.

L'étude structurale de cette transition essentiellement irréversible revêt donc un intérêt particulier sous deux aspects, d'une part en tant que réorganisation de la structure vers une plus grande stabilité, d'autre part en tant que phénomène lié à la disparition des propriétés ferroélectriques.

La structure de la phase rhomboédrique, triplement stratifiée suivant la direction $\vec{c}$ ($a = 10{,}50$ Å et $c = 11{,}55$ Å, soit $3 \times 3{,}85$ Å) a précédemment été déterminée [1]. Les types de structure auxquels peuvent être rattachées les phases rhomboédrique et orthorhombique résultent de l'examen des diagrammes de poudre. Ceux-ci n'ont qu'une valeur indicative mais montrent toutefois sans ambiguïté que la structure de la première phase dérive du type perovskite tandis que celle de la seconde appartient au type bronze de tungstène.

Il existe différents moyens de stabiliser la phase orthorhombique, parmi ceux-ci nous avons choisi l'introduction d'une certaine quantité de baryum, ce qui ne modifie pas le type de structure et très peu les paramètres de la maille comme cela a été vérifié par des diagrammes de Debye-Scherrer.

Paramètres mesurés.	$PbNb_2O_6$ pur (Å).	$Pb_{0,7}Ba_{0,3}Nb_2O_6$ (Å).
a	17,65	17,69
b	17,91	17,91
c	7,736 ($2 \times 3{,}868$)	7,79 ($2 \times 3{,}895$)

Les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg enregistrés par oscillation d'un cristal, non maclé, autour de $\vec{a}$ ont montré une très légère surstructure suivant $\vec{c}$. Les réflexions correspondant à cette déformation,

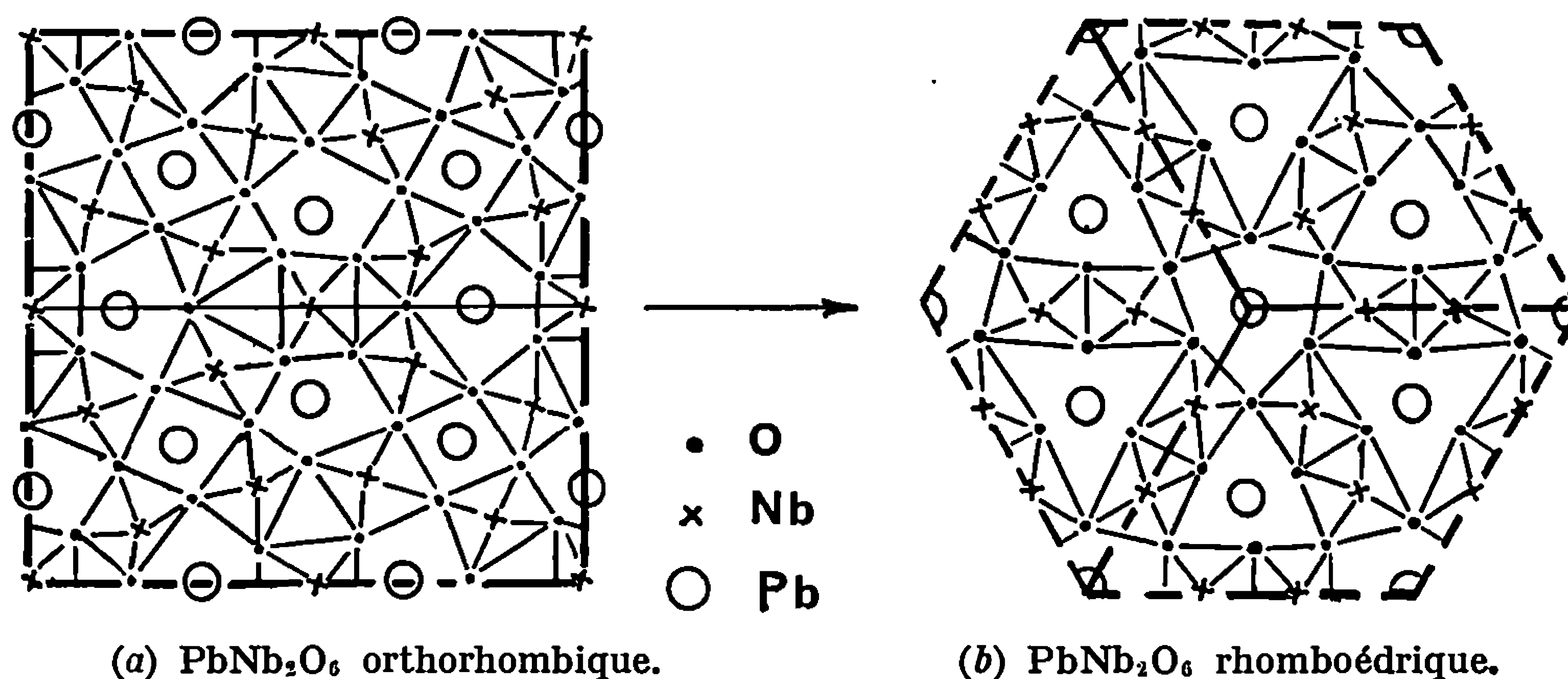
justes perceptibles sur les clichés les plus exposés n'ont pas été mesurées, de sorte que la structure a été déterminée dans la pseudomaille :

$$a = 17,69 \text{ Å}, \quad b = 17,91 \text{ Å}, \quad c = 3,895 \text{ Å}.$$

Les effets de Lorentz et de polarisation ont été corrigés sur les intensités mesurées avec un microdensitomètre à intégration.

La partie essentielle de la détermination de la structure repose sur l'interprétation des sections de Patterson ($z = 0$ et $z = 0,5$).

La loi d'extinction expérimentale ($h + k = 2n$) correspond à une maille à faces C centrées et indique comme groupes orthorhombiques possibles C 222, C *mmm*, C 2 *mm*, C *m*2*m* et C *mm*2.



(a) $PbNb_2O_6$ orthorhombique. (b) $PbNb_2O_6$ rhomboédrique.

Schéma structural de part et d'autre de la transition.

Tenant compte à la fois de la présence imposée d'un axe polaire ferroélectrique et des résultats obtenus sur les sections de Patterson il est attribué à la structure le groupe de symétrie spatial C *m*2*m*, ce qui a pour conséquence d'identifier l'axe ferroélectrique avec la direction $\vec{b}$.

D'autre part, il a été possible de vérifier la compatibilité de la répartition des atomes lourds, plomb, baryum puis niobium avec une structure du type bronze de tungstène telle qu'elle a été décrite par Magnéli ([3]). Un calcul des facteurs de structure correspondant à cette première hypothèse a montré que l'accord avec les facteurs de structure observés était qualitativement cohérent. Toutefois il a été impossible d'utiliser quantitativement cet accord pour provoquer un affinement acceptable des positions atomiques. Ces essais ont été réalisés avec le programme d'affinement *Saphir* utilisant la méthode des moindres carrés sur ordinateur « I. B. M. » 360 et « C. D. C. » 3600.

A ce stade on peut admettre d'une part, que notre hypothèse de structure est suffisamment proche de la réalité en ce qui concerne la répartition des atomes lourds, d'autre part que les principaux obstacles s'oppo-

sant à un affinement de la structure sont : 1° l'absorption importante ($\mu = 1027\ cm^{-1}$ pour λCuK_α; 2° le nombre élevé de strates sur lesquelles sont réparties les réflexions.

Donc le traitement numérique des facteurs de structure passe obligatoirement par une correction systématique de ces perturbations. A cet effet, l'espace réciproque a été divisé en domaines, en fonction de l'angle de diffraction et de la strate pour lesquels la valeur moyenne du module du facteur de structure ne dépend que du contenu du cristal ([3]).

Cette correction des erreurs systématiques a été faite graphiquement à partir du tracé des courbes $F_c/F_0 = K(\sin\theta)$. L'affinement, basé sur les facteurs de structure observés, s'est alors poursuivi normalement jusqu'à la convergence du facteur de reliabilité vers la valeur 0,14. La maille choisie comporte 10 groupements formulaires $Pb_{0,7}Ba_{0,3}Nb_2O_6$ et son unité asymétrique comporte 27 atomes de quatre espèces différentes : Pb^{++}, Pb^{++}-Ba^{++}, Nb^{5+}, O^{2-}.

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques exprimées en fraction de bord de maille
(les écarts-types figurent entre parenthèses).

		Positions de Wyckoff.	*x*.	*y*.	*z*.	A_i.
Pb	(1)...	$4d_1$	0,24754 (0,00032)	0,2647 (0,0019)	0	0,4838 (0,0052)
PbBa	(1)...	$2a_1$	0	0,3093 (0,0020)	0	0,2467 (0,0078)
PbBa	(2)...	$2a_2$	0	0,6692 (0,0020)	0	0,2486 (0,0078)
PbBa	(3)...	$4d_2$	0,17222 (0,00044)	0,0519 (0,0020)	0	0,4648 (0,0099)
Nb	(1)...	$2b_1$	0	0,0075 (0,0021)	0,50	0,25
Nb	(2)...	$2b_2$	0	0,5115 (0,0022)	0,50	0,25
Nb	(3)...	$4e_1$	0,10621 (0,00066)	0,1892 (0,0020)	0,50	0,50
Nb	(4)...	$4e_2$	0,32113 (0,00067)	0,1189 (0,0020)	0,50	0,50
Nb	(5)...	$4e_3$	0,18266 (0,00067)	0,4030 (0,0020)	0,50	0,50
Nb	(6)...	$4e_4$	0,39175 (0,00069)	0,3293 (0,0020)	0,50	0,50
O	(1)...	$2a_3$	0	—0,0954 (0,0099)	0	0,25
O	(2)...	$2a_4$	0	0,492 (0,010)	0	0,25
O	(3)...	$2b_3$	0	0,172 (0,010)	0,50	0,25
O	(4)...	$2b_4$	0,5	0,284 (0,010)	0,50	0,25
O	(5)...	$4d_3$	0,1868 (0,0087)	0,3887 (0,0069)	0	0,50
O	(6)...	$4d_4$	0,4145 (0,0081)	0,3547 (0,0075)	0	0,50
O	(7)...	$4d_5$	0,1307 (0,0086)	0,1879 (0,0074)	0	0,50
O	(8)...	$4d_6$	0,32659 (0,00089)	0,0973 (0,0069)	0	0,50
O	(9)...	$4e_5$	0,3027 (0,0071)	0,9930 (0,0073)	0,50	0,50
O	(10)...	$4e_6$	0,0909 (0,0091)	0,0788 (0,0069)	0,50	0,50
O	(11)...	$4e_7$	0,2153 (0,0092)	0,1530 (0,0070)	0,50	0,50
O	(12)...	$4e_8$	0,4281 (0,0091)	0,0898 (0,0068)	0,50	0,50
O	(13)...	$4e_9$	0,3531 (0,0078)	0,2278 (0,0070)	0,50	0,50
O	(14)...	$4e_{10}$	0,1638 (0,0085)	0,2973 (0,0069)	0,50	0,50
O	(15)...	$4e_{11}$	0,2900 (0,0089)	0,3858 (0,0073)	0,50	0,50
O	(16)...	$4e_{12}$	0,0607 (0,0075)	0,4141 (0,0081)	0,50	0,50
O	(17)...	$4e_{13}$	0,4063 (0,0082)	0,4509 (0,0072)	0,50	0,50

Le plomb a été placé préférentiellement dans les quatre cavités tétragonales ($4d_1$) tandis que le baryum et le plomb restant ont été répartis statistiquement dans les huit cavités pentagonales ($2a_1 + 2a_2 + 4d_2$). Pour ces

derniers sites, le pseudo-atome introduit correspond au facteur de diffusion atomique 3/4 (0,5 $f_{Pb^{++}}$ + 0,5 $f_{Ba^{++}}$). Outre la description proprement dite des positions atomiques, l'affinement a pu vérifier que l'hypothèse de répartition du plomb et du baryum n'était pas contradictoire avec les facteurs de structure observés. En effet, les multiplicateurs de position A_i (tableau) sont restés peu différents des valeurs de départ.

Les valeurs des distances interatomiques obtenues :

Distance minimale (Å).	Atomes.	Distance maximale (Å).
4,04	Pb-Pb, Ba	4,78
3,34	Pb-Nb	4,12
3,70	Nb-Nb	4,06
2,46	Pb-O	3,49
1,90	Nb-O	2,18
2,32	O -O	4,01

montrent qu'elles sont comparables à celles obtenues dans la structure de $PbNb_2O_6$ rhomboédrique, sauf en ce qui concerne les distances Nb-Nb. En effet, pour la phase rhomboédrique celles-ci étaient de deux ordres 3,22 et 3,60 Å, ce qui entraînait certains octaèdres à avoir une arête commune.

L'interprétation de ce passage d'une structure métastable à octaèdres d'oxygène liés par leurs sommets vers une structure plus stable à octaèdres d'oxygène possédant des arêtes communes (*fig.*) poserait des difficultés en se basant uniquement sur les règles empiriques de Pauling (4). L'étude théorique de Blasse (5) introduisant l'existence d'une interaction Me^{+V}-Me^{+V}, importante dans le cas de Nb^{+V} explique clairement cette tendance des octaèdres NbO_6 à se lier par arêtes de manière à stabiliser la structure par une certaine approche (de l'ordre de 0,5 Å) des ions Nb^{+V}.

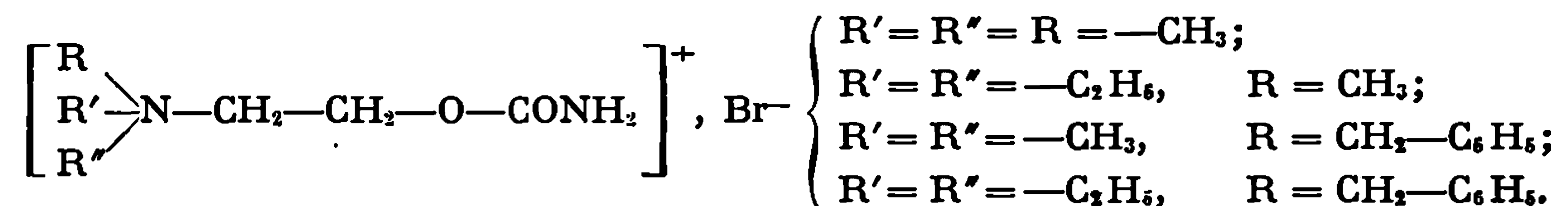
(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) H. Brusset, Mme H. Gillier-Pandraud et R. Mahe, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 217.
(2) A. Magneli, *Arkiv. Kemi*, 1 B, 1949, p. 24.
(3) A. J. C. Wilson, *Nature*, London, 150, 1942, p. 152.
(4) L. Pauling, *The Nature of Chemical bond*, 3e édit., Cornell University Press, New York, 1960, p. 559.
(5) G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 1191.

(*Laboratoire de Chimie systématique,*
Faculté des Sciences,
quai Saint-Bernard, 75-*Paris,* 5e
et *École Centrale*
des Arts et Manufactures,
Institut de Chimie,
Grande voie des vignes,
92-*Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du bromure de carbamoylcholine.* Note (*) de M[lle] **Yvette Barrans** et M. **José Clastre**, présentée par M. Jean Wyart.

Le bromure de carbamoylcholine est le premier terme d'une série de composés halogénés synthétisés à l'Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris (1) :



Les résultats de l'étude cristallographique de ces quatre composés sont intéressants à deux points de vue :

1° la conformation de la chaîne radicalaire varie d'une structure à l'autre;

2° les relations de l'anion Br^- avec le cation, en particulier avec les groupements $\left[C-\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}C\\C\\C\end{smallmatrix}\right]$ et $[-CONH_2]$, sont chaque fois différentes.

Structure du bromure de carbamoylcholine. — Les données de diffraction ont été réunies à partir de diagrammes de Bragg, et de rétigrammes de De Jong. La maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 10,410 \pm 010 \text{ Å},$$
$$b = 13,106 \pm 010 \text{ Å},$$
$$c = 6,905 \pm 010 \text{ Å}$$

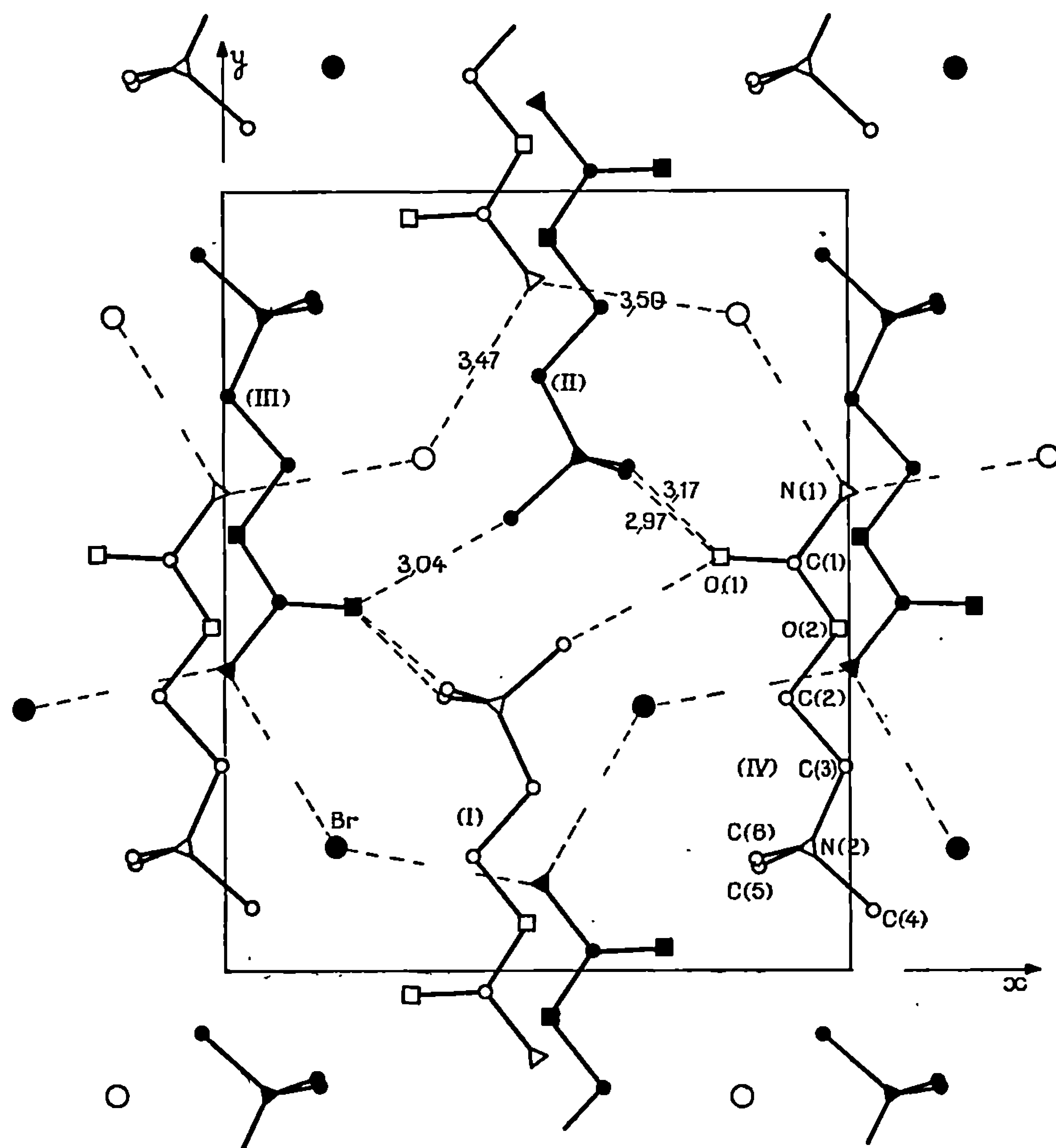
contient 4 molécules anhydres ($d_{th} = 1,60$; $d_{exp} = 1,60$), 723 réflexions indépendantes ont été mesurées.

Les extinctions systématiques permettaient d'envisager deux groupes spatiaux P*nam* (centré) ou P*na* 2_1 (non centré).

Paramètres atomiques.

	x.	y.	z.	σ(Å) position.	B(Å²).	
C (1)	0,4141	—0,0274	0,5278	0,022	2,5	
O (1)	0,2977	—0,0315	0,5129	0,012	2,0	
N (1)	0,4928	—0,1125	0,5580	0,016	2,4	
O (2)	0,4807	0,0604	0,5295	0,014	2,6	
C (2)	0,3971	0,1481	0,5499	0,020	2,3	
C (3)	0,4948	0,2357	0,5228	0,018	2,0	
N (2)	0,4354	0,3399	0,5290	0,019	2,2	
C (4)	0,5415	0,4195	0,5227	0,021	2,4	
C (5)	0,3556	0,3595	0,7142	0,023	2,6	
C (6)	0,3536	0,3563	0,3504	0,023	2,9	
Br	0,1763	0,1596	0,0344	0,004		
	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{12}.	β_{13}.	β_{23}.
	0,00552	0,00287	0,01218	—0,00119	0,00921	0,00689

La structure cristalline supposée non centrée a été déterminée sur deux projections par la méthode de l'atome lourd. Les paramètres atomiques (positions, coefficient d'agitation thermique isotrope) ont été d'abord affinés pour tous les atomes (excepté ceux d'hydrogène) sur ordinateur



Projection (001) de la structure.

« I. B. M. » 1620. Les calculs poursuivis sur « I. B. M. » 360 ont précisé de plus les coefficients d'agitation thermique anisotrope du brome, ainsi que les écarts-type relatifs aux positions. La molécule n'a pas de plan de symétrie, le groupe spatial P *na* 2_1 est confirmé.

Le coefficient de reliabilité est R = 0,107.

ORGANISATION DE LA STRUCTURE. — Les molécules se répartissent en feuillets distants d'une demi-période suivant l'axe O*z*.

Dans chaque feuillet s'établit un enchaînement de liaisons



Br...H—N—H...Br...H—N—H (distance Br...N : 3,47 et 3,50 Å)

de part et d'autre des plans de glissement *a*, entre les molécules II, III, II + *a*, etc., au niveau 0 et I, IV, I + *a*, etc., au niveau 1/2. Des ponts O (1)... H_3C (4) (distance O...C = 3,04 Å) relient les molécules I et IV, IV et I + *b*, etc.

Entre les feuillets, la cohésion est assurée par des liaisons de type O...(H_3C) réparties en couples : C (5) de la molécule I à O (1) de la molécule II (distance 2,97 Å) et O (1) de la molécule II à C (6) de la molécule I + *c*.

Les relations des méthyles d'une molécule sont, d'une part assez étroites avec l'oxygène cétonique des molécules voisines, d'autre part relativement lâches avec les anions Br^- proches.

Le brome est en contact par des liaisons hydrogène avec l'azote amine du groupement carbamate, mais il n'est pas en relation directe avec l'azote quaternaire trop encombré.

En ce qui concerne la molécule, les angles et les liaisons ne présentent pas d'anomalies marquées. Le groupement plan carbamate est incliné de 18° environ sur le plan moyen des atomes O (2), C (2), C (3), N (2) et celui-ci fait un angle légèrement supérieur à 7° avec le plan des atomes C (3), N (2), C (4).

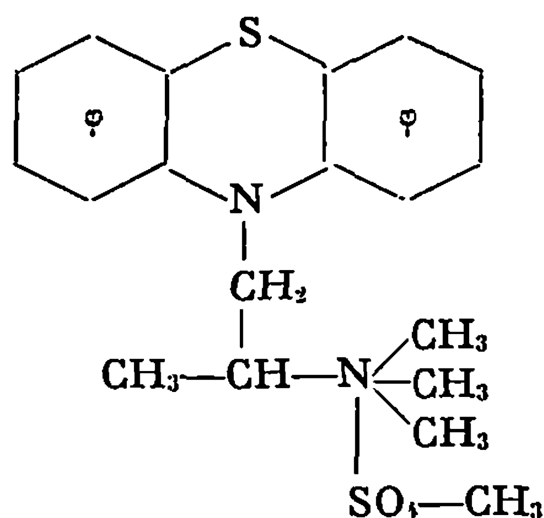
(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) R. HAZARD, J. CHEYMOL, P. CHABRIER, A. SEKERA et R. ECHE-FIALAIRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2087.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du méthylsulfate de (phénothiazinyl-10') 1-propyl-2 triméthylammonium.* Note (*) de MM. **Yves Cam** et **Pierre Marsau**, présentée par M. Jean Wyart.

Ce composé, connu également sous le nom de thiazinamium ou « multergan », entre dans le groupe des nombreux dérivés de la phénothiazine



utilisés en pharmacologie dont l'étude se poursuit au laboratoire [(1) à (4)]. Sa formule est développée ci-dessus.

TABLEAU.

N°	Nature.	x.	y.	z.	$B_i (\AA)^2$.
7	S	—0,4105	0,0040	—0,7870	2,880
22	S	—0,0575	0,3010	—0,8980	1,810
23	O	—0,9555	0,2315	—0,3740	5,955
24	O	—1,0765	0,3465	—0,9895	7,375
25	O	—1,0305	0,3510	—0,8100	5,955
26	O	—1,2160	0,2625	—0,9310	5,285
8	N	—0,6775	—0,0110	—0,7625	2,105
17	N	—0,8665	0,0980	—0,6305	2,110
1	C	—0,7070	0,0300	—0,8580	1,830
2	C	—0,3470	0,0635	—0,9315	2,875
3	C	—0,8700	0,1005	—1,0225	3,170
4	C	—0,7589	0,1050	—1,0510	3,615
5	C	—0,6180	0,0730	—0,9770	3,405
6	C	—0,5910	—0,0340	—0,8826	2,190
9	C	—0,5960	—0,0850	—0,7415	2,140
10	C	—0,6375	—0,1580	—0,7070	2,705
11	C	—0,5450	—0,2315	—0,6785	3,660
12	C	—0,4195	—0,2340	—0,6865	4,095
13	C	—0,3770	—0,1620	—0,7215	3,715
14	C	—0,4665	—0,0895	—0,7485	2,315
15	C	—0,7749	—0,0010	—0,7195	2,300
16	C	—0,7670	0,0910	—0,6790	2,080
18	C	—0,8640	0,1915	—0,0610	3,445
19	C	—1,0285	0,0760	—0,7090	5,050
20	C	—0,8085	0,0505	—0,5240	3,980
21	C	—0,6015	0,1125	—0,6025	4,550
27	C	—1,2795	0,2045	—1,0180	8,270

Les paramètres de la maille ont été déterminés et affinés par moindres carrés à partir des données de clichés de Weissenberg. Nous avons utilisé 80 taches de diffraction pour l'affinement des paramètres.

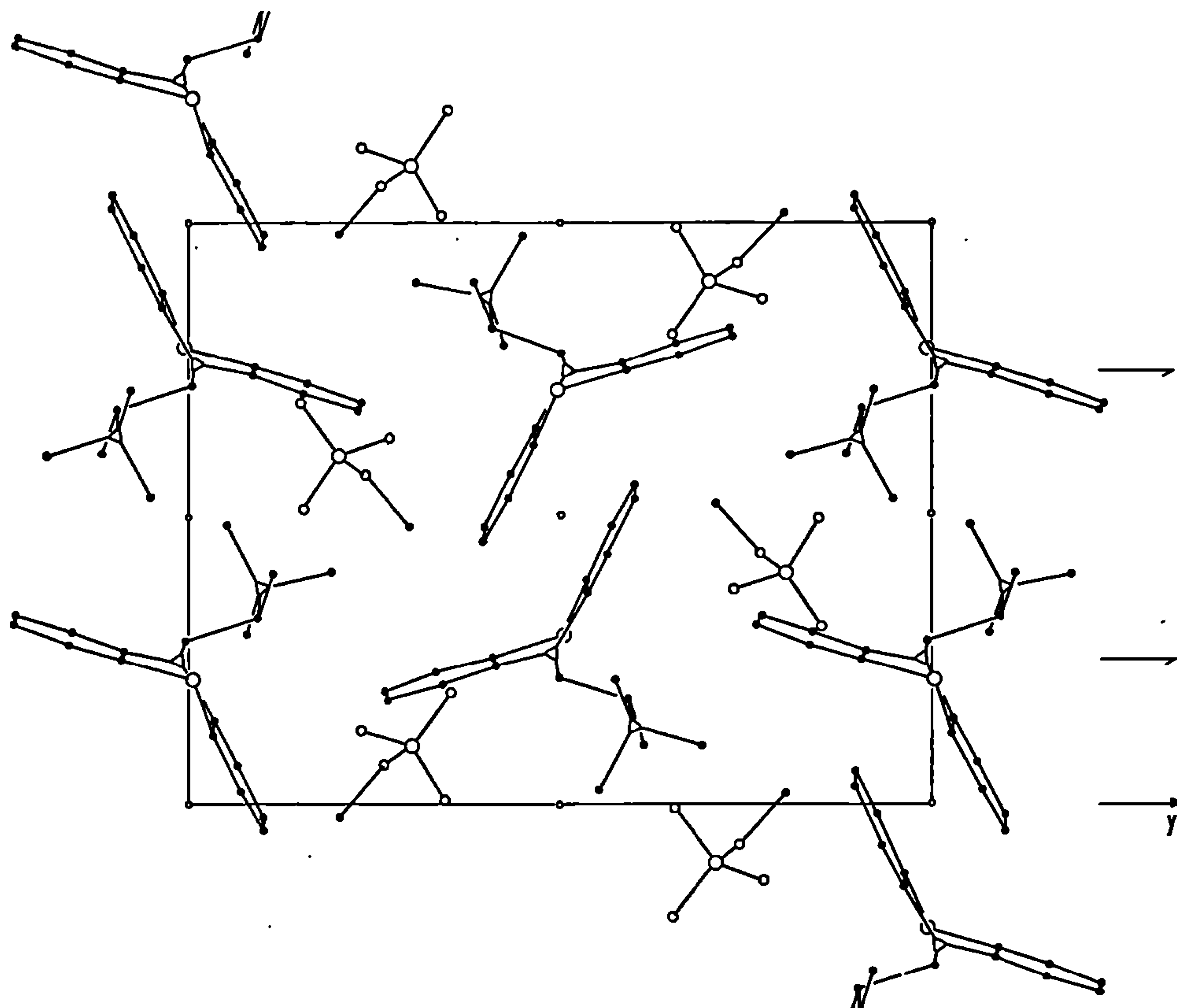


Fig. 1.

Projection de la structure parallèlement à Ox.

Paramètres de la maille monoclinique et groupe spatial :

$a = 10,27_{5}$ Å, $b = 15,93_{5}$ Å, $c = 14,51_{1}$ Å, $\beta = 120^{\circ}2_{5}$.

Groupe spatial :

$P2_1/c$ avec 4 molécules par maille.

Structure cristalline. — La structure de départ a été résolue par application de la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle. Nous avons pu déterminer 768 signes sur 2 452 taches de diffraction. Les cartes de densité électronique ont alors fait apparaître clairement la répartition des atomes dans la maille (*fig.* 1 et 2).

L'affinement des paramètres atomiques a été réalisé à l'aide du programme de F. R. Ahmed adapté à l'ordinateur « I. B. M. » 360-44.

Les données du tableau ont été obtenues avec une agitation thermique isotrope. Le facteur de reliabilité correspondant est R = 0,17.

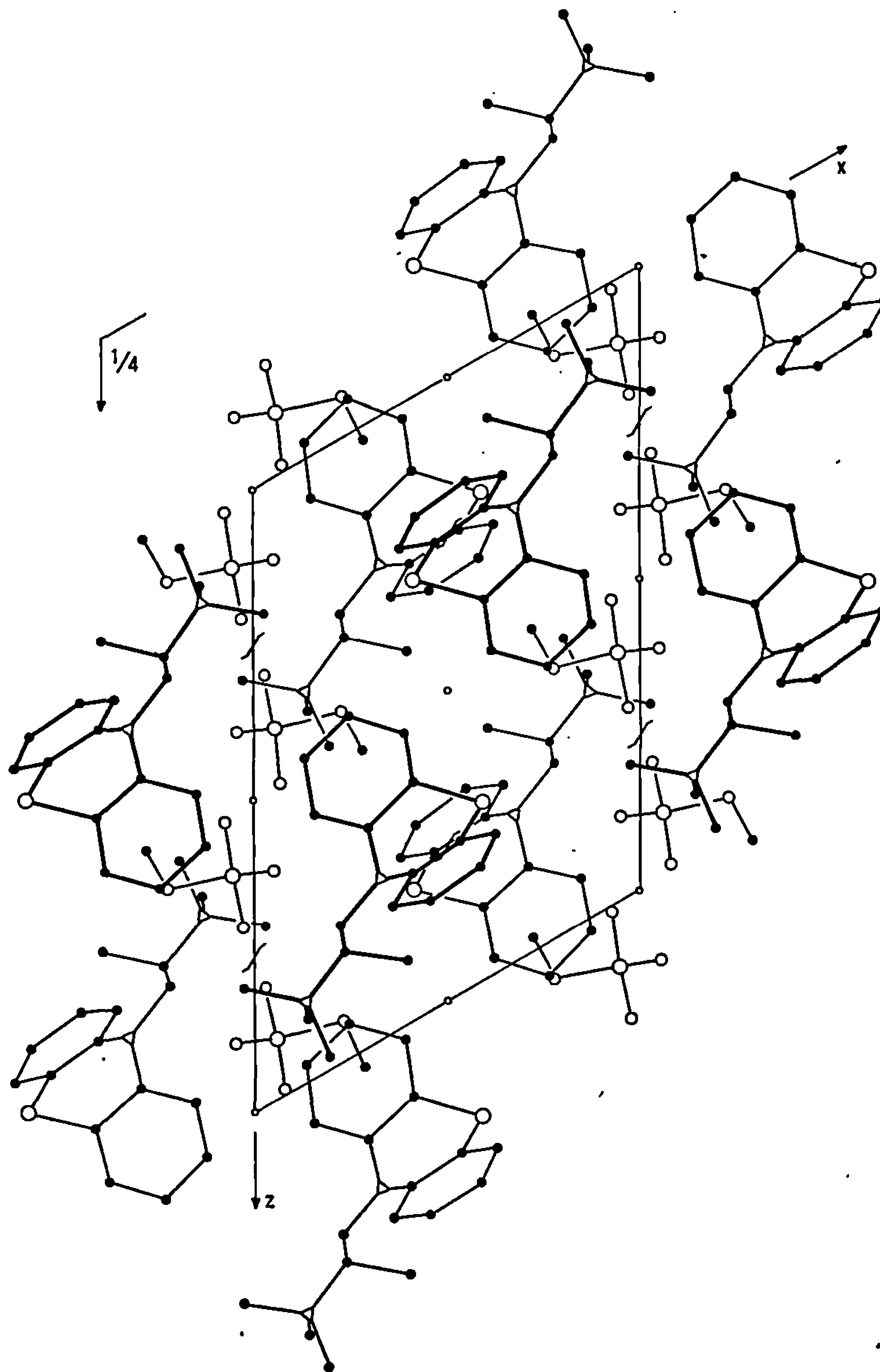


Fig. 2.
Projection de la structure parallèlement à Oy.

A ce niveau nous avons pu, par fonction différence, placer les atomes d'hydrogène à l'exception, pour l'instant, de ceux liés aux groupements méthyle terminaux (C_{18}, C_{19}, C_{20}, C_{27}). Le facteur de reliabilité correspondant à ce stade de l'affinement est $R = 0,13_4$. Nous poursuivons l'étude

de cette structure. Nous pensons pouvoir localiser tous les atomes d'hydrogène puis affiner en appliquant une agitation thermique anisotrope.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) MARSAU, HOUSTY et MARTINEZ, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1311.
(2) BUSETTA et MARSAU, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 692.
(3) ESCOBAR, MARSAU et CLASTRE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1399.
(4) CALAS et MARSAU, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2014.

(*Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Sur quelques dérivés pyridazinés de l'iridium.* Note (*) de Mlles **Fernande Larèze** et **Liliane Sebagh**, présentée par M. Georges Champetier.

Réactions de $M_2IrH_2OCl_5$ ($M = K, Na, NH_4$) avec la pyridazine, donnant, suivant les conditions, $M_2IrPydCl_5$, *cis*- et *trans*-$MIrPyd_2Cl_4$; transformation de ces derniers en $IrPyd_3Cl_3$-1.2.3 et 1.2.6.

De nombreux complexes pyridinés de l'iridium sont connus; la plupart ont été étudiés par Delépine ([1]). Des dérivés picolinés ont été préparés également [([2]), ([3])]. Avec la pyrazine, le nombre de complexes formés est nettement plus faible ([4]), surtout à cause de la faible réactivité de cette diazine. Aucun dérivé de la pyridazine, plus basique, n'était connu. On en a préparé quelques-uns.

1. Pentachloro pyridazine iridates (III). — Ces sels se préparent à la température ordinaire, avec une partie de pyridazine et cinq parties d'eau. Au bout de quelques heures la coloration du liquide, initialement brun verdâtre, vire au rouge foncé, indiquant une transformation partielle en monopyridaziné. Celui-ci cristallise lentement; après deux jours environ sa cristallisation est complète. Le sel brut, après lavages pour éliminer le chlorure alcalin, est purifié par dissolution dans le minimum d'eau, élimination d'un léger insoluble et évaporation à la température ordinaire.

a. Sel de potassium : Rdt 70 %; aiguilles bois de rose.

$K_2IrPydCl_5$: calculé %, C 9,10; H 0,76; Cl 33,59; K 14,82; N 5,31; trouvé %, C 9,07; H 0,81; Cl 33,82; K 14,76; N 5,58.

b. Le rendement en sel de sodium est plus faible (40 %), l'élimination de NaCl par lavages entraînant des pertes notables. Bâtonnets jaune rosé.

$Na_2IrPydCl_5.H_2O$: calculé %, C 9,36; H 1,18; Cl 34,52; N 5,45; Na 8,95; trouvé %, C 9,52; H 1,06; Cl 34,51; N 5,46; Na 8,95.

c. Sel d'ammonium : Rdt 55 %; fines aiguilles arborescentes jaune ocré.

$(NH_4)_2IrPydCl_5.H_2O$: calculé %, C 9,54; H 2,80; Cl 35,20; N 11,12; trouvé %, C 9,77; H 2,64; Cl 35,46; N 11,13.

2. Tétrachloro dipyridazine iridates (III). — La préparation en est délicate, par suite de la rapidité de leur hydrolyse, surtout pour l'isomère *trans*, et de la grande solubilité de l'isomère *cis* (qui rend difficile l'élimination du chlorure alcalin).

a. Sels de potassium : Ils sont obtenus en chauffant au bain-marie bouillant, pendant 40 mn, une partie de $K_2IrH_2OCl_5$, une partie et demie de pyridazine et cinq parties d'eau. Avec un volume d'eau inférieur, le dérivé monopyridaziné, formé intermédiairement, précipite en grande partie et ne réagit qu'incomplètement. Par contre, une dilution plus grande semble diminuer le rendement en isomère *trans* et augmenter celui du *cis*.

De la solution jaune orangé, maintenue à l'obscurité, cristallise lentement la majeure partie de l'isomère *trans*, à l'état pur. L'eau mère est évaporée sous vide à la température ordinaire; le reliquat du *trans*, précipité le plus souvent à l'état amorphe impur, est recristallisé dans un petit volume d'eau chaude. Rdt global 35 %.

La concentration de l'eau mère à très petit volume donne l'isomère *cis*, qui est lavé deux ou trois fois avec le minimum d'eau froide, pour éliminer le chlorure de potassium et l'excès de pyridazine. Rdt 40 % environ.

Isomère *trans* : Cristaux cubiques rouge orangé; soluble à 1 % dans l'eau.

trans-$KIrPyd_2Cl_4$: calculé %, C 18,02; H 1,51; Cl 26,59; K 7,33; N 10,51; trouvé %, C 17,98; H 1,49; Cl 26,71; K 7,17; N 10,53.

Isomère *cis* : Longues aiguilles réunies en faisceaux.

cis-$KIrPyd_2Cl_4.H_2O$: calculé % : C 17,43; H 1,83; Cl 25,72; Ir 34,86; K 7,09; N 10,16; trouvé % : C 17,63; H 1,59; Cl 25,55; Ir 34,80 [5]; K 6,92; N 10,37.

b. Sels d'ammonium : Leur obtention est analogue à celle des précédents.

c. Sels de pyridazinium : On chauffe, pendant quelques minutes au bain-marie, une solution saturée de $KIrPyd_2Cl_4$, *cis* ou *trans*, avec un léger excès de chlorure de pyridazinium.

Isomère *trans* : Une substance rouge très peu soluble précipite immédiatement de la solution chaude; elle sera décrite ultérieurement. La liqueur-mère, par refroidissement, donne l'isomère *trans*. Rdt 30 %; gros parallélépipèdes rouge orangé.

trans-$PydHIrPyd_2Cl_4$: calculé %, C 25,05; H 2,28; Cl 24,65; N 14,61; trouvé %, C 25,24; H 2,31; Cl 24,80; N 14,82.

Isomère *cis* : Il ne se forme pas de substance rouge. La cristallisation se produit par refroidissement; Rdt 55 %; longs parallélépipèdes plats jaune orangé.

cis-$PydHIrPyd_2Cl_4$: calculé %, C 25,05; H 2,28; Cl 24,65; N 14,61; trouvé %, C 24,35; H 2,33; Cl 24,38; N 14,82.

3. Trichloro tripyridazine iridium (III). — Leur obtention à partir des dérivés dipyridazinés nécessite un grand excès de pyridazine; avec des quantités inférieures, quelle que soit la température (altération très rapide vers 150°), de nombreux essais ont donné des produits résineux brunâtres.

Isomère 1.2.3 : On chauffe en tube scellé, à 120° pendant 70 mn environ, une partie de *cis*-$KIrPyd_2Cl_4$, 4 parties de pyridazine et 10 parties d'eau. Le complexe cristallise lentement par refroidissement; il est pur après lavages à l'eau. Rdt 50 %. Bâtonnets en amas jaune vif; très peu soluble dans l'eau chaude, insoluble dans les solvants usuels.

$IrPyd_3Cl_3$-1.2.3 : calculé %, C 26,75; H 2,24; Cl 19,74; N 15,60; trouvé %, C 27,02; H 2,35; Cl 19,28; N 15,75.

Isomère 1.2.6 : Se prépare comme le précédent à partir de *trans*-$KIrPyd_2Cl_4$, que l'on doit dissoudre préalablement dans 20 parties d'eau chaude. Rdt 45 %. Cristaux hexagonaux jaune foncé; un peu plus soluble dans l'eau chaude que l'isomère 1.2.3 et légèrement soluble dans le chloroforme.

$IrPyd_3Cl_3$-1.2.6 : calculé %, C 26,75; H 2,24; Cl 19,74; N 15,60; trouvé %, C 27,07; H 2,31; Cl 19,50; N 16,12.

Les configurations de ces composés di- et tripyridazinés sont en accord avec leurs spectres infrarouges, dont l'étude sera publiée ultérieurement.

En conclusion, dans toutes ces réactions, la pyridazine est nettement plus réactive que la pyridine; néanmoins, la mise au point de la préparation des complexes correspondants, ainsi que la purification de ceux-ci, sont bien plus délicates.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) M. DELÉPINE, *in* P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 19, p. 559.

(2) M. GUILLOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 39, 1926, p. 852.

(3) Mlle F. LARÈZE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2396; 258, 1964, p. 2106; 259, 1964, p. 3789.

(4) Mlle F. LARÈZE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3420.

(5) La microanalyse de l'iridium n'étant pas réalisable, son taux n'a pas été déterminé, faute de matière, sauf dans le cas de *cis*-$KIrPyd_2Cl_4$.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e et Laboratoire de Chimie physique, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de deux nouveaux hydroxydes mixtes de plomb tétravalent et de calcium ou de cadmium.* Note (*) de Mmes **Claude Lévy-Clément** et **Irène Morgenstern-Badarau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode de préparation par « précipitation contrôlée à partir d'une phase homogène » a permis de synthétiser deux nouveaux hydroxydes mixtes $CaPb(OH)_6$ et $CdPb(OH)_6$. L'analogie structurale avec les composés $AB(OH)_6$ tels que $Me^{II}Sn(OH)_6$, permet de considérer ces deux hydroxyplombates comme des surstructures du type ReO_3.

Il est bien connu que le plomb à l'état d'oxydation + 4 existe en milieu basique sous la forme d'un complexe anionique $[Pb(OH)_6]^{2-}$ analogue au complexe $[Sn(OH)_6]^{2-}$. Mais jusqu'à présent cet ion n'avait pu être engagé dans une structure semblable à celle des hydroxystannates comme $Me^{II}Sn(OH)_6$. A l'aide d'une méthode de préparation par « précipitation contrôlée à partir d'une phase homogène », mise au point par l'un d'entre nous et qui a permis de synthétiser dix hydroxystannates différents [(1), (2)], nous avons préparé deux nouveaux hydroxydes mixtes de plomb tétravalent et de calcium ou de cadmium.

Deux différences importantes existent entre les deux complexes anioniques $[Pb(OH)_6]^{2-}$ et $[Sn(OH)_6]^{2-}$. La première est que le domaine de stabilité de $[Pb(OH)_6]^{2-}$ est beaucoup plus restreint que celui du complexe de l'étain : à pH inférieur à 13,5 mesuré à 25°C $[Pb(OH)_6]^{2-}$ se décompose et l'oxyde PbO_2 formé, de couleur brune précipite, alors que $[Sn(OH)_6]^{2-}$ est encore stable dans une solution de pH 11,5 mesuré à 25°C. La seconde différence est que certains complexants tels que l'EDTA ou le NITA forment des complexes avec $[Pb(OH)_6]^{2-}$ qui permettent de stabiliser une solution de plomb 4 + à pH inférieur à 13,5, tandis qu'ils n'en forment pas avec l'étain.

La précipitation des hydroxyplombates ne peut avoir lieu avec notre méthode que s'il existe un domaine de pH de stabilité commune aux ions $[Pb(OH)_6]^{2-}$ et Me^{2+} complexés. Il est nécessaire de choisir un complexant suffisamment puissant pour qu'à pH élevé le complexe formé $[Me, complexant]^{2+}$ puisse être maintenu en solution.

Cependant l'ensemble des équilibres suivants :



(1) $$Me^{2+} + \text{complexant} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} [Me, \text{complexant}]^{2+},$$



(2) $$[Pb(OH)_6]^{2-} + Me^{2+} \rightleftharpoons MePb(OH)_6$$

montre que l'équilibre (1) doit être déplacé dans le sens (2) afin que le nombre des ions divalents présents en solution soit assez élevé pour que le produit de solubilité de $MePb(OH)_6$ soit atteint. Cette condition implique que le complexe $[Me, complexant]^{2+}$ ne soit pas trop stable.

Le choix du complexant sera tel que ces deux exigences contradictoires soient satisfaites. L'action de certains facteurs tels que l'élévation de température peuvent permettre de résoudre cette difficulté.

Seuls les deux hydroxyplombates de calcium et de cadmium $CaPb(OH)_6$ et $CdPb(OH)_6$ ont jusqu'à présent été synthétisés. La solution de plomb $[Pb(OH)_6]^{2-}$ nécessaire à la préparation des hydroxydes mixtes est obtenue en dissolvant dans une solution de soude très concentrée, $Na_2Pb(OH)_6$ préparé par addition d'une solution dans le chloroforme de $Pb(CH_3COO)_4$ à une solution aqueuse concentrée de soude ([3]). Les complexants utilisés pour stabiliser le calcium et le cadmium sont respectivement l'EDTA et le NITA. $CaPb(OH)_6$ précipite après addition des solutions de plomb et de calcium $[Ca, EDTA]^{2+}$ à pH 13,5 mesuré à 25°C et ébullition prolongée. $CdPb(OH)_6$ de couleur jaune d'or précipite très rapidement à la température ambiante à pH 13 mesuré à 25°C. Après filtration des eaux mères les hydroxyplombates sont lavés plusieurs fois avec de l'alcool éthylique contenant 2 % de soude. Ils sont très instables et doivent être conservés à l'abri de l'humidité de l'air.

Les dosages chimiques effectués volumétriquement par complexométrie pour le plomb, le calcium et le cadmium, après dissolution des hydroxyplombates dans l'acide chlorhydrique concentré, montrent que le plomb et le calcium, le plomb et le cadmium sont présents dans des rapports atomiques 1/1. Ces deux hydroxyplombates préalablement desséchés sous vide se décomposent vers 300°C selon la réaction schématique :



$$MePb(OH)_6 \rightarrow MePbO_3 + 3H_2O \nearrow$$

Les molécules d'eau ainsi dégagées ont été recueillies avec soin sur du perchlorate de magnésium et ont pu être dénombrées : 3,5 moles d'eau lors de la déshydratation de $CaPb(OH)_6$, 3,3 moles pour $CdPb(OH)_6$ ([4]). Il est certain que chacun de ces hydroxyplombates contient une faible quantité d'eau qui n'est pas de l'eau d'humidité.

La diffraction des rayons X révèle que les deux hydroxyplombates sont bien cristallisés. Leur spectre de diffraction formé de raies très fines est semblable à celui de la plupart des hexahydroxystannates $MeSn(OH)_6$. Ils cristallisent dans le système cubique simple. Les paramètres de la maille cristalline ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre à compteur « Philips », le silicium étant utilisé comme étalon interne. Ces valeurs sont :

$$a = 8,253\ \text{Å} \pm 0,001\ \text{Å} \quad \text{pour } CaPb(OH)_6,$$
$$a = 8,148\ \text{Å} \pm 0,001\ \text{Å} \quad \text{pour } CdPb(OH)_6.$$

Les mesures de densité effectuées par la méthode du pienomètre en prenant le *p*-xylène comme liquide de référence conduisent à un motif constitué par quatre molécules $MePb(OH)_6$.

Une étude cristallographique des intensités de raies de diffraction des rayons X actuellement en cours nous autorise à proposer pour $CaPb(OH)_6$ et $CdPb(OH)_6$ l'un ou l'autre des deux groupes d'espace P*n*3 ou P*n*3*m*, et à les caractériser comme étant des surstructures du type cristallographique ReO_3. Ils appartiennent au groupe de composés isostructuraux $A^{II}B^{IV}(OH)_6$, et ils font partie d'une série de composés isotypes $AB(OH)_6$ dont il a été montré que « tous peuvent être considérés comme des surstructures, au sens général du terme, de la structure type ReO_3 de groupe d'espace P*m*3*m* » (1).

Les rapports des rayons $R_{Me^{+2}}/R_{Pb^{+4}}$ dans $CaPb(OH)_6$ et $CdPb(OH)_6$ sont respectivement de 1,14 et 1,08. Dans le cas des hydroxystannates $Me^{II}Sn(OH)_6$ ce rapport varie de 1,42 à 1. Le rayon de Pb^{+4} (0,95 Å) étant plus élevé que celui de Sn^{+4} (0,77 Å) (5), il serait intéressant de voir s'il est possible de synthétiser d'autres hydroxyplombates isotypes pour lesquels le rapport $R_{Me^{+2}}/R_{Pb^{+4}}$ serait inférieur à 1, et qui auraient la symétrie cubique P*n*3 ou P*n*3*m*.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3668.

(2) I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet et A. Michel, Brevet français n° 66.691, 23 juin 1966.

(3) R. Scholder, Unpublished data, *Handbook of inorganic chemistry*, 2, p. 1694.

(4) Ces essais ont été effectués au laboratoire de Chimie des gaz et des combustibles (Professeur Guérin), à la Faculté d'Orsay.

(5) P. Poix, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1139.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences d'Orsay,
Bâtiment 420,
91-*Orsay, Essonne.*)

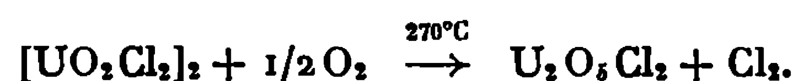
CHIMIE MINÉRALE. — *Étude chimique et infrarouge des halogénures basiques d'uranyle. Mise en évidence de leur caractère diuranyle.* Note (*) de M. **André Perrin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les « halogénures basiques d'uranyle » anhydres ou hydratés $UO_2(OH)X$, o et $2H_2O$ (X = Cl ou Br) sont, en réalité, des halogénures de diuranyle auxquels ils s'apparentent par les propriétés chimiques et les spectres infrarouges; ils en diffèrent par leur mode de déshydratation. La phase « anhydre » doit s'écrire $[U_2O_5, H_2O]X_2$, comme le montre la présence du vibrateur H_2O. La phase hydratée se formulerait alors $[U_2O_5, H_2O]X_2, 4H_2O$ ou $[UO_2(OH)_2UO_2]X_2, 4H_2O$.

Le « chlorure basique d'uranyle dihydraté » a été obtenu par C. A. Kraus (1) par dissolution d'oxyde UO_3 amorphe, dans une solution aqueuse de chlorure d'uranyle. Selon P. Souchay (2), il se forme, dans ces conditions, un complexe dinucléaire que J. Sutton (3) schématise $U_2O_5^{2+}$, et d'autres auteurs [(4), (5)] : $[UO_2(OH)]_2^{2+}$. La cristallisation à température ambiante laisse déposer un composé de formule brute $UO_2(OH)Cl, 2H_2O$, mêlé de chlorure d'uranyle hydraté. La séparation s'effectue à l'éther, le chlorure basique n'y étant pas soluble : cette propriété est commune à certains complexes de l'uranyle, tels que le chlorure anhydre UO_2Cl_2, dont la structure (6) comporte deux groupements O—U—O reliés par un double-pont chlore, et les chlorures de diuranyle, anhydre et hydratés, isolés par J. Prigent et M. Gueguin (7) qui présentent selon nous (8), deux groupements O—U—O reliés par un pont oxygène.

La forte concentration en ions diuranyle, lors de la précipitation du « chlorure basique », jointe à son insolubilité dans l'éther, faisait présumer une formule dimérisée du type $[UO_2(OH)Cl]_2, 4H_2O$; la déshydratation conduit, dès 100°C, au « chlorure basique anhydre » $[UO_2(OH)Cl]_2$.

Le chlorure de diuranyle anhydre (7) s'obtient par voie sèche, selon la réaction totale



$$[UO_2Cl_2]_2 + 1/2\,O_2 \xrightarrow{270^\circ C} U_2O_5Cl_2 + Cl_2.$$

Les hydrates correspondants sont à 2, 4 ou $6H_2O$.

Il ne nous a pas été possible de passer de cette série des chlorures de diuranyle à celle des « chlorures basiques d'uranyle » et réciproquement; l'étude thermogravimétrique les distingue bien (*fig.* 1).

Les composés $U_2O_5Cl_2$ et $[UO_2Cl_2]_2$ possèdent le même diagramme X (7), et leurs spectres infrarouges — obtenus en suspension dans le « nujol », entre 4 000 et 200 cm^{-1} — ne diffèrent que par la présence, pour $U_2O_5Cl_2$, de deux bandes intenses situées à 475 et 390 cm^{-1}, qui caractérisent le

pont oxygène. De la même façon, $U_2O_5Cl_2$, $2H_2O$ et $[UO_2(OH)Cl]_2$ ont des spectres infrarouges très voisins qui possèdent, tous deux, les bandes situées à 470 et 322 cm^{-1}. Les diagrammes X des composés $[UO_2(OH)Cl]_2$, $4H_2O$ et $U_2O_5Cl_2$, $6H_2O$ sont identiques; il en est de même de leurs spectres infrarouges qui présentent à 650 et 365 cm^{-1} les bandes caracté-

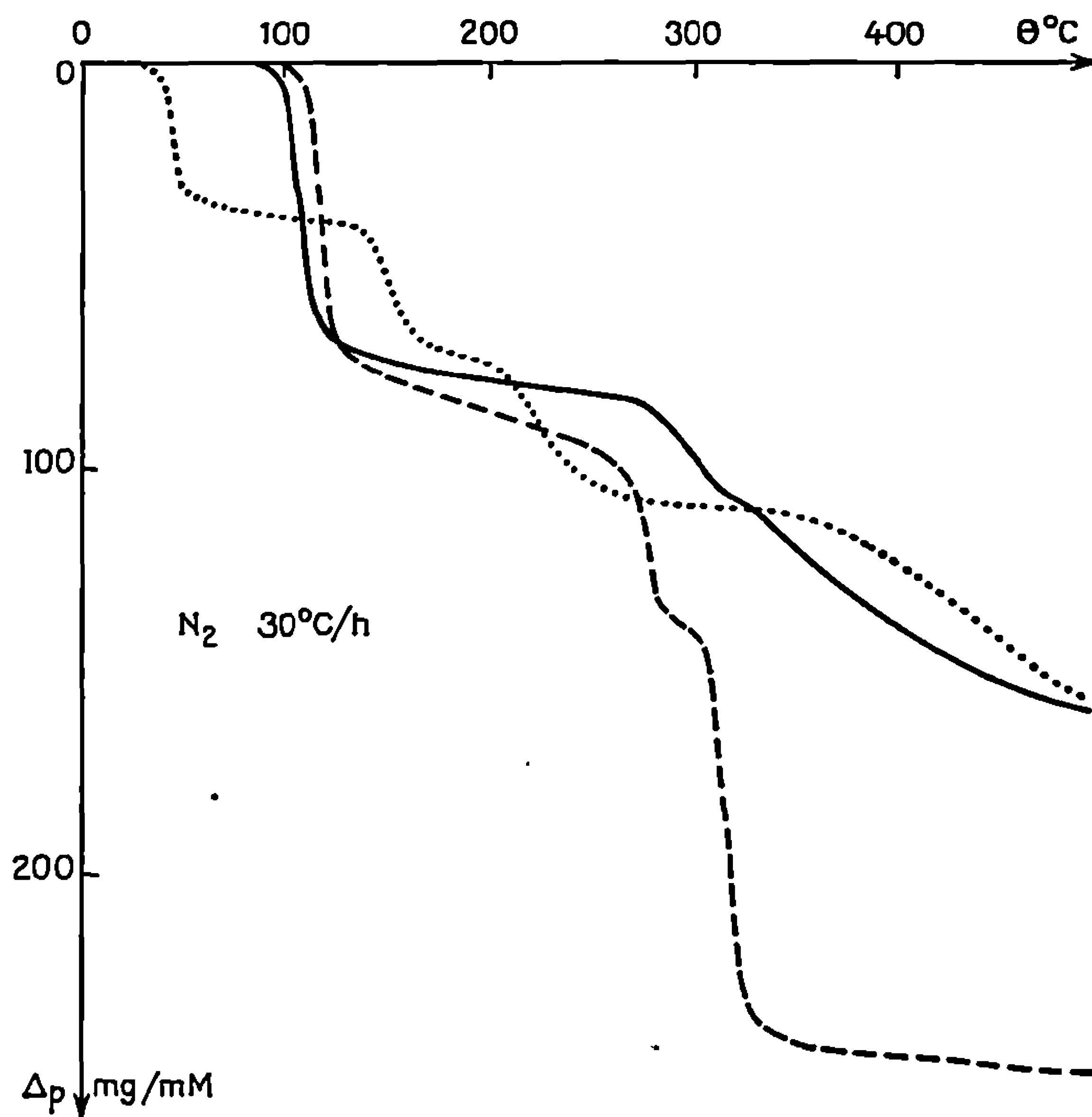


Fig. 1 : Courbes de déshydratation.

——— $[UO_2(OH)]_2Cl_2$, $4H_2O$;
— — — $[UO_2(OH)]_2Br_2$, $4H_2O$;
.... $U_2O_5Cl_2$, $6H_2O$.

ristiques du pontage. Ces similitudes prouvent la dimérisation des « chlorures basiques d'uranyle » (*fig.* 2).

Le spectre infrarouge de $[UO_2(OH)Cl]_2$ « anhydre », composé faiblement hygroscopique, a été enregistré après avoir pris les précautions les plus rigoureuses pour éviter toute réhydratation au cours des manipulations. Le spectre présente la bande intense $\delta(H_2O)$ à 1 600 cm^{-1}; de même, $UO_2(DO)Cl_2$ possède la vibration $\delta(D_2O)$ à 1 190 cm^{-1}. La molécule H_2O n'est perdue qu'à 280°C; elle est « de constitution » et la formule du « chlorure basique anhydre » soit s'écrire $[U_2O_5, H_2O]Cl_2$.

M. Aberg ([6]) a publié récemment la structure du « chlorure basique d'uranyle dihydraté » : cette phase est constituée de groupes dimérisés qu'elle formule $[UO_2(OH)_2UO_2]Cl_2$, $4H_2O$. Nos conclusions sont très

voisines des siennes. On peut toutefois envisager deux hypothèses concernant la nature du pontage entre les deux groupes O—U—O :

— soit $[UO_2(OH)_2UO_2]$, avec un double pont (OH); à celui-ci pourrait correspondre la fréquence ν_{as} à 650 cm^{-1}, au lieu de 480 cm^{-1} pour un seul pont oxygène : on expliquerait ainsi le décalage de cette bande (*fig.* 2).

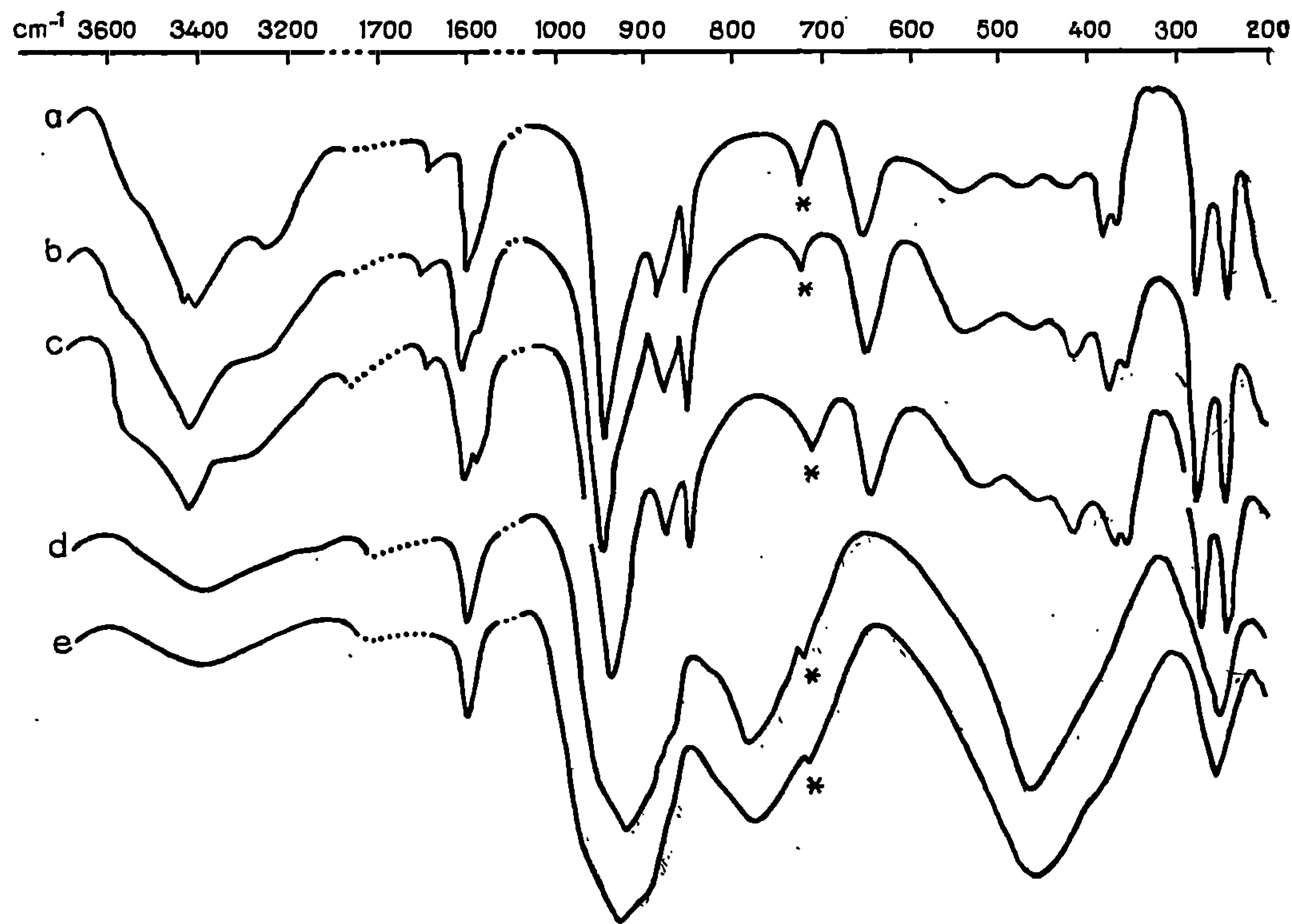


Fig. 2. — Spectres infrarouges.

a : $U_2O_5Cl_2$, $6H_2O$; *b* : $[U_2O_5, H_2O]Cl_2$, $4H_2O$;
c : $[U_2O_5, H_2O]Br_2$, $4H_2O$; *d* : $[U_2O_5, H_2O]Cl_2$;
e : $[U_2O_5, H_2O]Br_2$; ★ : « Nujol ».

Toutefois, dans le premier cas, la distance U—O, dans le pont, est de 2,35 Å ([9]), et dans le deuxième cas, d'environ 2,9 Å ([8]) : cette différence rend compte aussi du sens de la variation des fréquences ν_{as}, sans que l'on puisse encore effectuer un calcul quantitatif, faute d'un nombre suffisant de données expérimentales;

— soit $[U_2O_5, H_2O]$, avec un pont oxygène et une molécule d'eau de constitution qui serait située entre les deux uranium. Cette seconde hypothèse permet de formuler de la même façon le groupe dimère de la phase « anhydre » $[U_2O_5, H_2O]Cl_2$ et de la phase hydratée $[U_2O_5, H_2O]Cl_2$, $4H_2O$. En outre, cette formulation reste en accord avec le groupe d'espace déterminé par M. Aberg, car les deux atomes d'oxygène situés entre les uranium n'y sont pas équivalents. Elle rend compte enfin, à la fois des

différences et des ressemblances qui existent entre les « chlorures basiques d'uranyle » et les chlorures de diuranyle.

Les bromures basiques d'uranyle, anhydre ou hydraté, dus à S. Peterson ([10]) ont un comportement thermique (*fig.* 1) identique à ceux des chlorures; le chlorure et le bromure hydratés sont isotypes ([9]); les spectres infrarouges des phases « anhydres » d'une part, hydratées d'autre part sont superposables (*fig.* 2).

(*) Séance du 22 décembre 1969.

([1]) C. A. Kraus, *Manhattan District Report*, A, 360, 1942.
([2]) P. Souchay, *Ions minéraux condensés*, Masson et Cie, Paris, 1969, p. 380.
([3]) J. Sutton, *J. Chem. Soc.*, sup. n° 2, 1949, p. 275.
([4]) J. Faucherre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 21, 1954, p. 257.
([5]) Y. J. Israeli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1965, p. 193.
([6]) P. C. Debets, *Acta Crystallografica*, B, 24, 1968, p. 400.
([7]) J. Prigent et M. Gueguin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4069.
([8]) A. Perrin et J. Prigent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1969, p. 3077.
([9]) M. Aberg, *Acta Chemica Scandinavica*, 23, n° 3, 1969, p. 791.
([10]) S. Peterson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 1961, p. 135.

(*Faculté des Sciences de Rennes,*
Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C.N.R.S.,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Cinétique de la sulfuration de l'argent sous atmosphères* H_2-H_2S. Note (*) de MM. **Gabriel Tridot**, **Pierre Perrot** et **Claude Jeannot**, présentée par M. Georges Champetier.

Le mécanisme de la sulfuration de l'argent s'effectue suivant deux processus différents auxquels correspondent les énergies d'activation (E_1 = 3 360 cal ($t < 540$°C). E_2 = 27 200 cal ($t > 540$°C). Le transfert de matière, après établissement d'un front réactionnel, est dû à la diffusion des ions Ag^+.

L'action du soufre sur l'argent a été étudiée du point de vue théorique et expérimental par Billy et Valensi [1]; par contre, celle de l'hydrogène sulfuré n'a fait l'objet que de rares investigations dont la plus récente [2] concerne l'action, aux faibles pressions, de H_2S sec sur l'argent en fil.

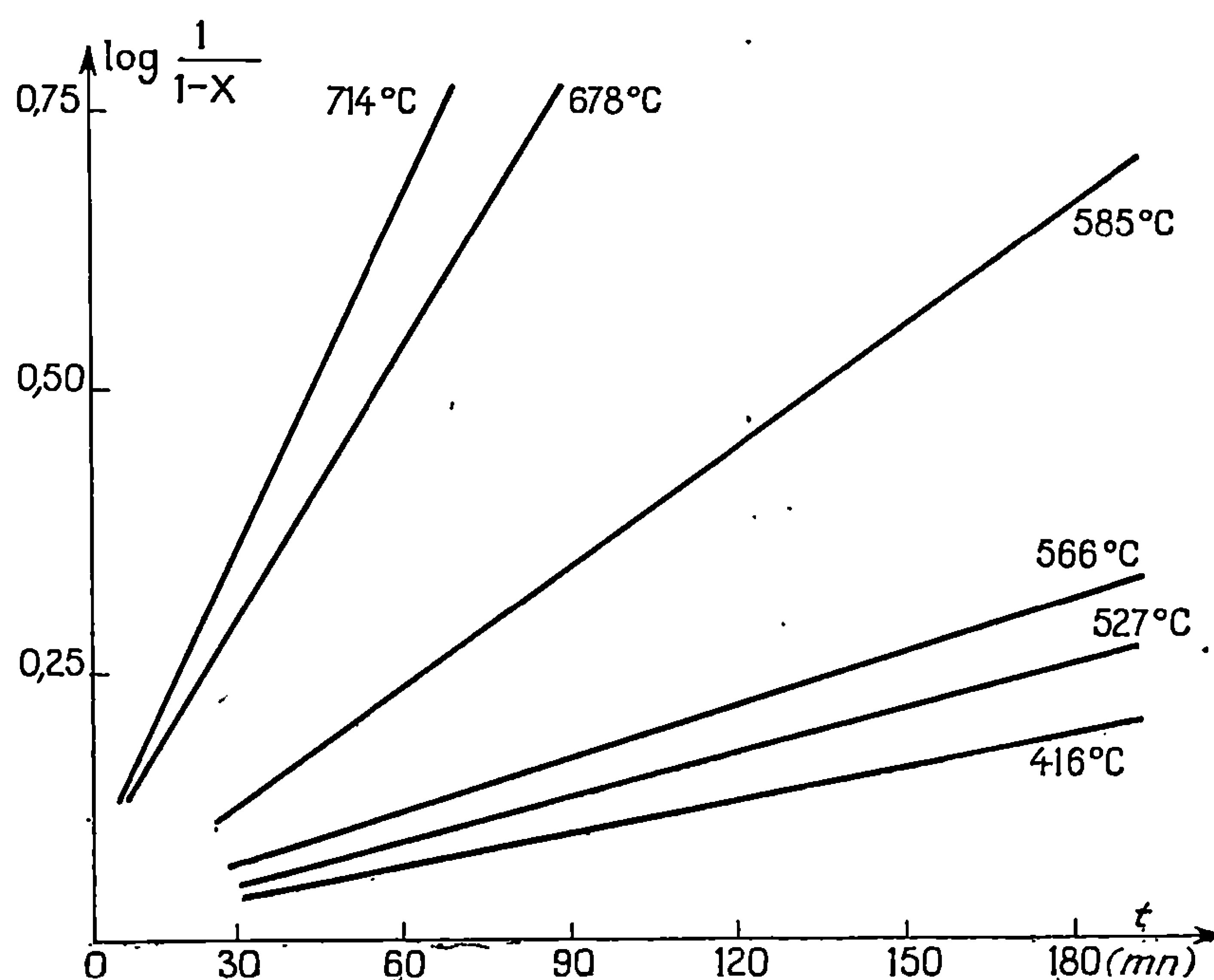


Fig. 1. — Avancement de la réaction en fonction du temps. Atmosphère : 69 % H_2; prise d'essai : 250 mg.

La présente étude, considérée comme le complément de l'étude thermodynamique précédente [3], ne s'applique qu'au domaine de stabilité du sulfure Ag_2S.

Les courbes expérimentales (*fig.* 1) donnant $\log[1/(1 - X)]$ (X, taux de transformation) en fonction du temps sont des droites. L'ordre global de la réaction est 1, mais ce résultat ne permet pas d'accéder au mécanisme exact.

La représentation graphique de Log K = $f(1/T)$, où K est la constante apparente de vitesse, présente un changement de pente à 540°C. Les énergies d'activation correspondantes sont :

E_1 = 3 360 cal pour $t < 540°C$ sous atmosphère contenant 69 % H_2;

E_2 = 27 200 cal pour $t > 540°C$ sous atmosphère contenant 69 % H_2.

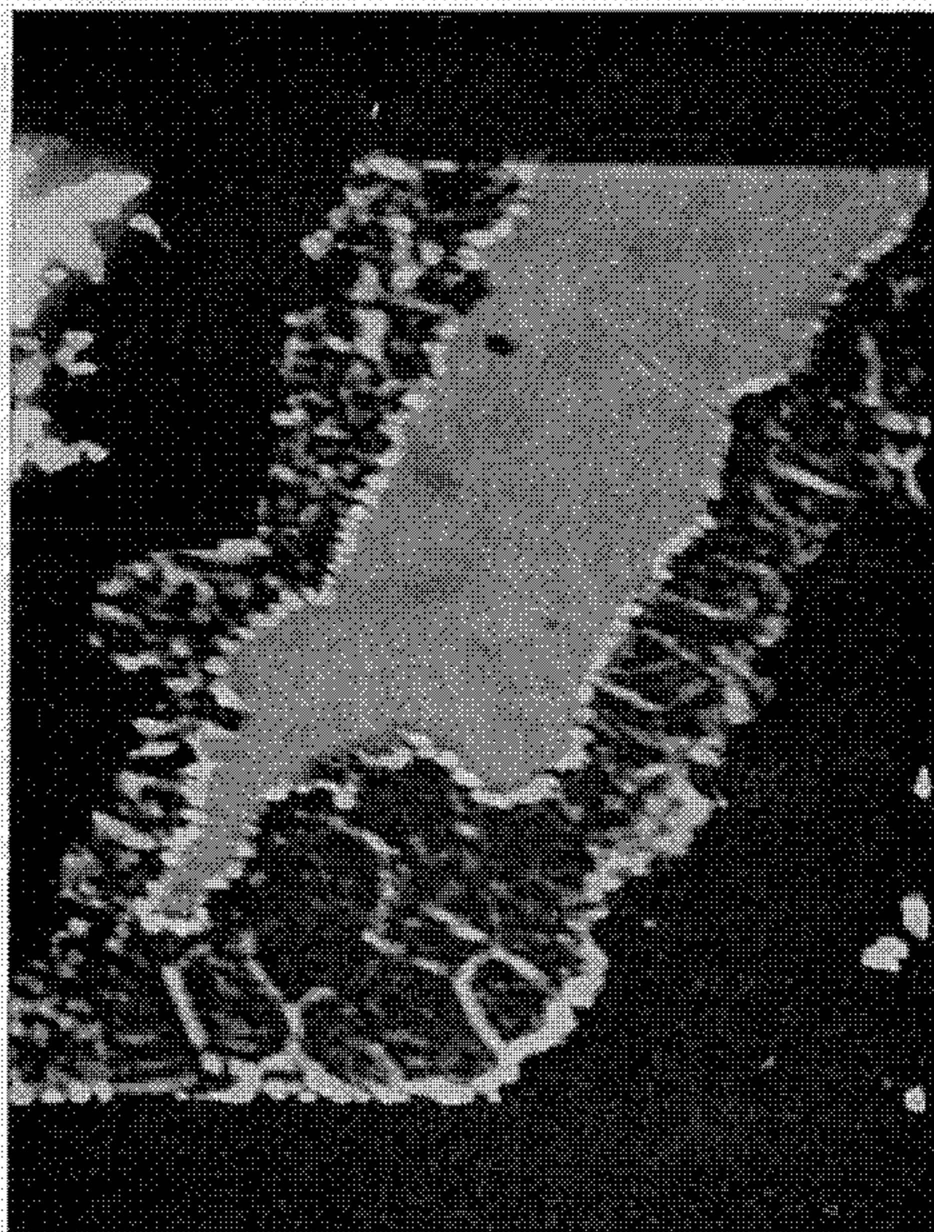


Fig. 2. — Image électronique d'une plaque d'argent. (G × 75.)

E_1 augmente sensiblement avec la teneur en hydrogène sulfuré de l'atmosphère; par contre, E_2 n'en dépend pratiquement pas de même que la température de la transition. Sous des atmosphères plus riches en H_2, de compositions voisines de celles de l'équilibre Ag-Ag_2S, le sulfure d'argent se développe en monocristaux.

La discontinuité observée indique la formation d'un front réactionnel et ne peut être attribuée à la présence de deux variétés allotropiques du sulfure d'argent en raison de la trop grande différence entre les énergies d'activation.

— Aux basses températures, le processus de dissociation de l'hydrogène sulfuré sur la couche chimisorbée impose la cinétique de la réaction.

— Vers les hautes températures, la vitesse est liée au déplacement d'un front réactionnel, la réaction devient hétérogène au sens strict.

Le gain de poids, tout d'abord linéaire jusqu'à un taux de transformation de 35 à 40 % permet de supposer que la vitesse est déterminée

par la réaction de dissociation de H_2S en raison de l'énergie d'activation relativement faible.

Dans une deuxième étape, la croissance de la couche de sulfure obéit à une loi parabolique à constante additive : une pellicule compacte enrobe chaque grain d'argent et la sulfuration se produit par transfert de matière, notamment par diffusion des cations Ag^+ dont la mobilité est supérieure



Fig. 3. — Image X du soufre. (G × 150.)

à celle des ions S^{--}. Cette interprétation s'appuie sur la valeur élevée de l'énergie d'activation relative à cette étape, du même ordre que celle d'un processus d'autodiffusion [4].

L'étude micrographique montre, d'autre part, que, lors de la sulfuration incomplète d'une plaque d'argent, l'argent se trouve à la surface, en contact avec l'atmosphère H_2-H_2S.

L'analyse à la microsonde électronique met en évidence, à l'intérieur de la couche de sulfure, la présence d'inclusions prenant naissance à la base de l'argent et migrant à l'interface sulfure-atmosphère. Ces inclusions, qui apparaissent en clair sur l'image électronique (*fig.* 2) ne peuvent être attribuées à un élément plus lourd que l'argent, mais aux ions Ag^+ peu conducteurs, arrachés à l'argent métal. L'image X du soufre (*fig.* 3) fait apparaître un excès d'argent à la limite, côté métal, de la couche de sulfure d'argent.

En résumé, l'étude cinétique et micrographique de la sulfuration de l'argent montre que la réaction globale est du premier ordre. L'attaque est tout d'abord linéaire, puis le régime de croissance obéit à une loi parabolique à constante additive. Le transfert de matière, après établissement d'un front réactionnel s'effectue par diffusion des cations Ag^+ à travers la couche de sulfure.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) M. BILLY et G. VALENSI, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 832.
(2) J. P. DVORACZEK, J. C. COLSON et D. DELAFOSSE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1646.
(3) C. JEANNOT, P. PERROT et G. TRIDOT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2177.
(4) J. BÉNARD, *L'oxydation des Métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962.

(*Laboratoire de Chimie minérale,
École Nationale Supérieure de Chimie
de Lille,*
B. P. n° 40, 59-*Annappes, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système binaire hydroxyde de sodium-hydroxyde de baryum.* Note (*) de MM. **Maurice Michaud** et **Gossan Ado**, présentée par M. Georges Champetier.

Les équilibres liquide-solide de ce système sont étudiés pour la première fois. Le diagramme révèle une large zone de solution solide partant de la variété stable au-dessus de la transformation de l'hydroxyde de sodium. Un composé de formule NaOH.2 $Ba(OH)_2$ à fusion non congruente est mis en évidence. La région riche en hydroxyde de baryum, examinée par cryométrie, ne montre pas de solution solide.

Ce travail fait suite à une étude [1] entreprise sur le système KOH-Ba $(OH)_2$ dans le but de déceler l'influence des cations de charges différentes sur les phases cristallines qui résultent du mélange des hydroxydes correspondants. Dans le cas de ce système, les rayons des cations K^+ et Ba^{2+} sont très voisins, et l'établissement du diagramme d'équilibre permet d'observer notamment deux zones de solution solide dont l'une, raccordée à la potasse cubique, est très large, tandis que l'autre, rattachée à l'hydroxyde de baryum, est réduite à une bande très étroite par suite des difficultés d'insertion des ions K^+ dans le réseau $Ba(OH)_2$. De plus, à proximité de la composition KOH.4 Ba $(OH)_2$ une phase solide intermédiaire non stœchiométrique se manifeste [1].

Dans le cas de la soude (l'ion Na^+ ayant un rayon de 0,98 Å en face de 1,35 Å pour l'ion Ba^{2+}), on est conduit à envisager une réduction sensible des domaines de solution solide dans les mélanges NaOH-$Ba(OH)_2$.

Nous avons donc entrepris l'étude du système binaire hydroxyde de sodium-hydroxyde de baryum. L'analyse thermique, conduite aussi bien à l'échauffement qu'au refroidissement, a permis l'établissement du diagramme d'équilibre. Les courbes de liquidus, qui se manifestent avec des phénomènes thermiques importants, ont été obtenues au refroidissement avec agitation; les phénomènes de surfusion sont insignifiants. Par contre, les fins de solidification et les incidents produits en milieu solide ne sont pas toujours observables au refroidissement. Ils ont été étudiés au réchauffement après, parfois, des recuits de 2 à 3 semaines destinés à faciliter la cristallisation des phases. Enfin, l'étude radiocristallographique, conduite à température ordinaire, est venue confirmer l'existence des phases solides mises en évidence par l'analyse thermique. L'appareil employé est un diffractomètre « Philips » à enregistrement graphique; le produit finement broyé est protégé contre l'humidité et le gaz carbonique par une mince feuille de béryllium [2].

Le diagramme représenté sur la figure 1 groupe l'ensemble des résultats. Les compositions indiquées sont pondérales [Ba $(OH)_2$ %].

Une zone de solution solide s'étend de la variété NaOH β, stable au-dessus de 297°C, jusqu'à une concentration de $Ba(OH)_2$ voisine de 39 %.

Cette solution solide se manifeste par une élévation régulière mais faible de la température de fusion qui se stabilise à 330°C pour une concentration pondérale comprise entre 15 et 20 %. La structure de cette variété de soude est cubique à faces centrées ([3]). Cette maille se retrouve dans

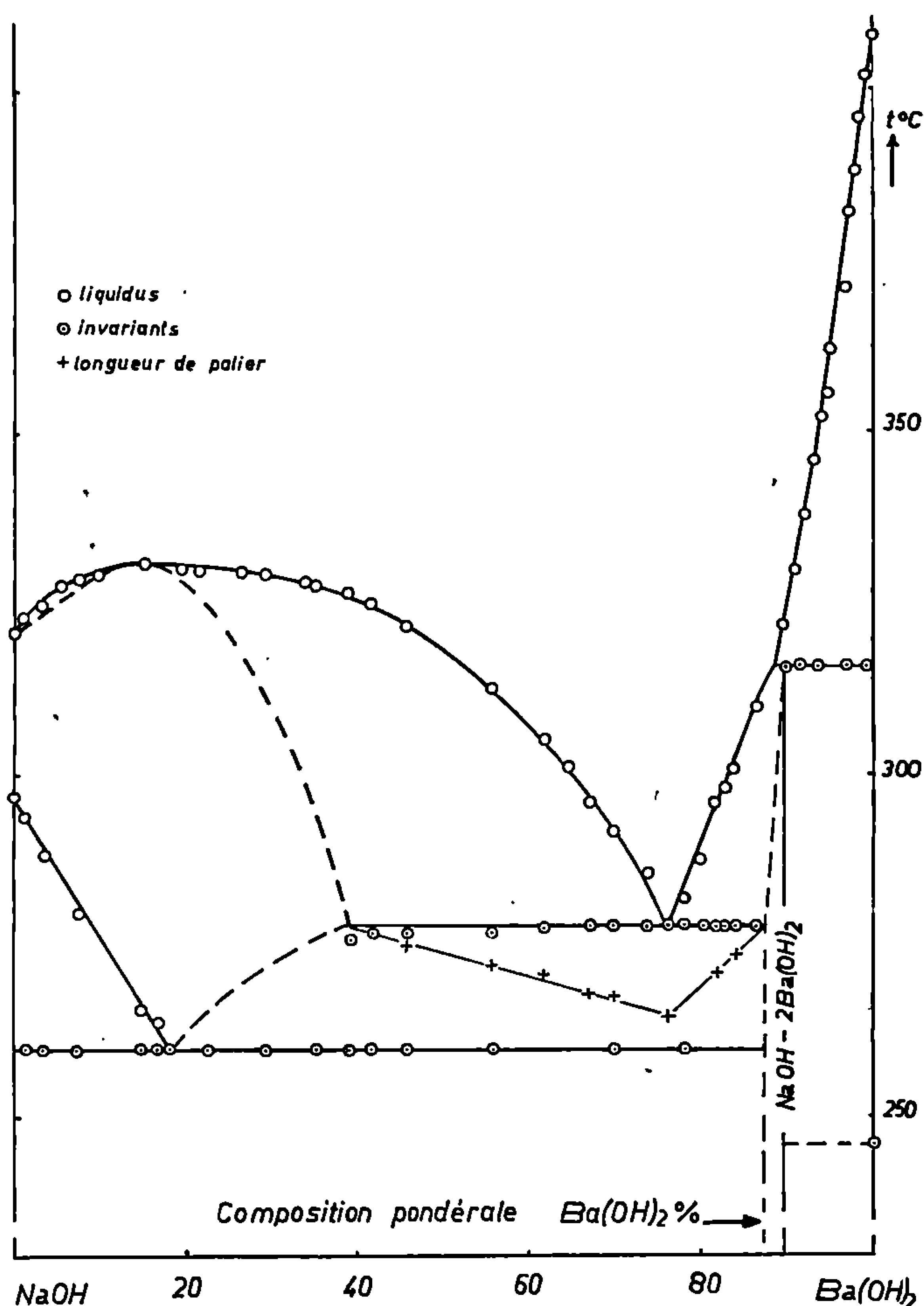


Fig. 1.

tout le domaine mais présente des lacunes cationiques par suite de la valence double du baryum. La limite extrême de cette phase correspond sensiblement à la formule $[Na^{+}_{2-2x}Ba^{2+}_{x}\square_{x}](OH^{-})_{2}$ avec $x = 0,23$, soit 13 % en moles de $Ba(OH)_2$ [au lieu de 18 % dans le système KOH-$Ba(OH)_2$]. On constate ainsi que l'introduction de l'ion Ba^{2+} dans le réseau de la soude cubique reste encore particulièrement facile malgré les dimensions cationiques différentes.

La formation de cette solution solide entraîne l'abaissement progressif de la transformation de 297°C jusqu'à un eutectoïde situé à 260°C pour la composition pondérale 18 %; les phénomènes thermiques dus à cet invariant ne sont pas suffisamment importants pour permettre une étude

calorimétrique. Ils deviennent même difficiles à mettre en évidence au-delà de 45 %. Par contre, l'eutectoïde se manifeste pour les plus faibles concentrations en Ba $(OH)_2$. Il ne semble donc pas qu'existe, comme dans le cas du système potasse-baryte, une solution solide faisant intervenir la variété de la soude stable en dessous de 297°C.

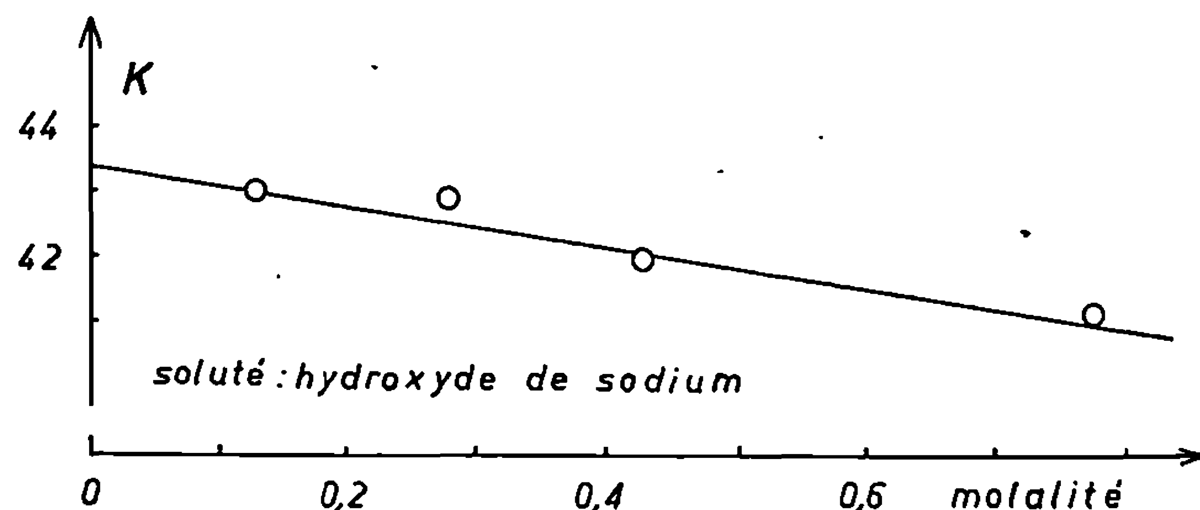


Fig. 2. — Cryométrie dans la baryte.

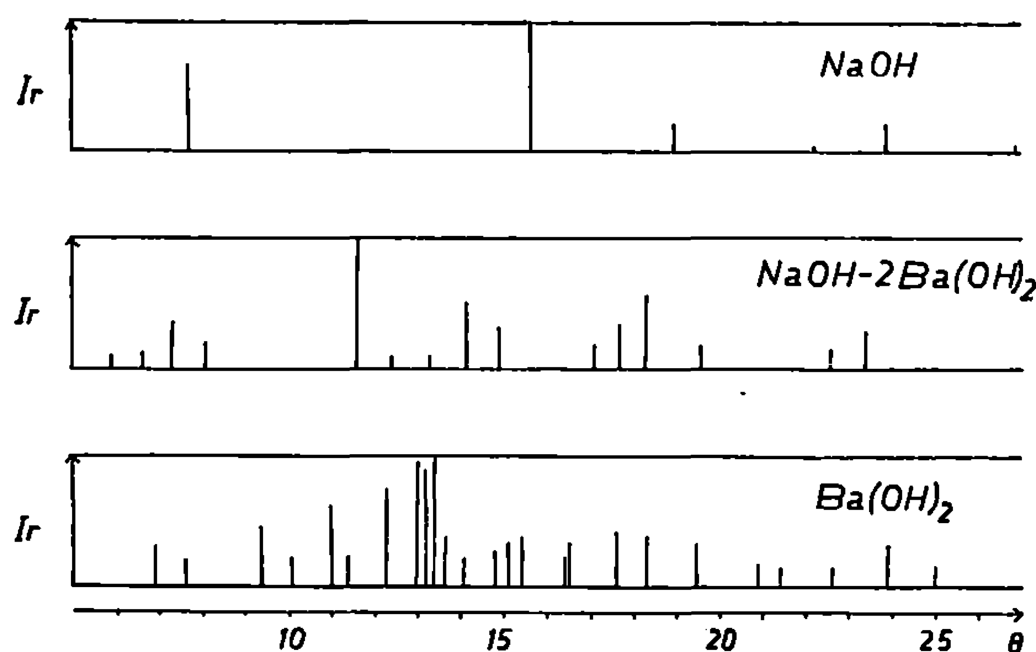


Fig. 3.

Au voisinage du point de fusion de l'hydroxyde de baryum, une étude cryométrique révèle l'absence de toute solution solide. En effet, la valeur de la constante cryométrique observée dans ce cas est 43,5 (*fig.* 2), identique à la valeur 43,4 trouvée pour l'hydroxyde de baryum [1]. La possibilité d'introduction d'un cation alcalin dans le réseau alcalino-terreux, déjà reconnue très faible avec l'ion potassium, s'avère insignifiante lorsque les cations ont des dimensions inégales.

On remarque, sur la figure 1, que les points de fusion des mélanges riches en hydroxyde de baryum diminuent rapidement jusqu'à une péritexie à 316°C; le point de transition se situe à 88,4 % de $Ba(OH)_2$ (pondéral). Puis, la branche de liquidus s'infléchit jusqu'à un point eutectique [278°C et 76 % de Ba $(OH)_2$]. Le graphique calorimétrique de cette eutexie,

porté sur la figure 1 directement en dessous de l'horizontale d'invariance, fixe la composition des deux phases solides de l'eutexie : respectivement 40 % (solution solide) et 88 %. Cette dernière phase à fusion non congruente correspond à la formule $NaOH.2Ba(OH)_2$.

L'analyse radiocristallographique fournit pour cette combinaison un diagramme distinct de ceux de la soude et de la baryte. Les raies de cette phase solide sont représentées sur la figure 3.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) M. Michaud, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 115.

(2) M. Erb (Laboratoire de Chimie minérale du Professeur Chrétien) nous a apporté son aide efficace dans la réalisation de ces examens.

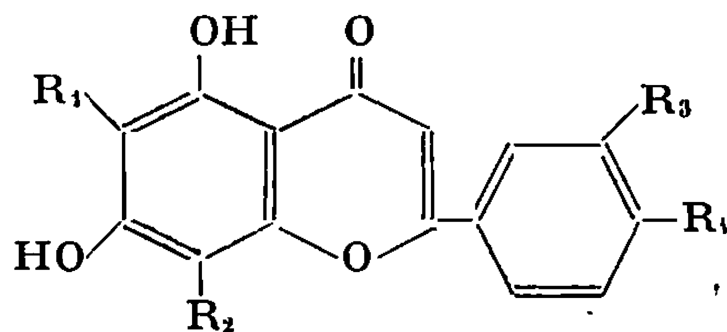
(3) Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 2, 1er fascicule, p. 252.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
Faculté des Sciences,
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-xylosylation de l'acacétine, de l'apigénine et de la lutéoline.* Note (*) de M. **Jean Chopin** et Mlle **Marie-Louise Bouillant**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'acétobromoxylose sur l'acacétine, l'apigénine et la dibenzyl-3'.4' lutéoline a permis d'obtenir les C-β-D-xylopyranosides-6 correspondants et d'identifier les deux derniers avec des produits naturels récemment isolés. Le comportement chromatographique des C-glucosides et des C-xylosides a été comparé.

Nous avons récemment montré (1) que l'action de l'α-bromotriacétyl-2.3.4 D-xylose sur la chrysine (dihydroxy-5.7 flavone) (I) permet d'obtenir un composé dont les propriétés correspondent à la structure de la C-β-D-xylopyranosyl-6 chrysine (II). Nous avons donc étendu notre étude à la C-xylosylation de dihydroxy-5.7 flavones plus communément répandues dans le règne végétal : acacétine (III), apigénine (IV) et lutéoline (V), dans l'espoir d'obtenir des produits susceptibles d'existence à l'état naturel et dans le but de comparer leurs propriétés à celles des C-glucosides correspondants.



(I) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$.
(II) R_1 = β-D-xylopyranosyl, $R_2 = R_3 = R_4 = H$.
(III) $R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = OCH_3$.
(IV) $R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = OH$.
(V) $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = R_4 = OH$.
(VI) $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = R_4 = OCH_2C_6H_5$.
(VII) R_1 = β-D-xylopyranosyl, $R_2 = R_3 = H$, $R_4 = OCH_3$.
(VIII) R_1 = β-D-xylopyranosyl, $R_2 = R_3 = H$, $R_4 = OH$.
(IX) R_1 = β-D-xylopyranosyl, $R_2 = H$, $R_3 = R_4 = OH$.

Nous avons effectué ces C-xylosylations par notre technique habituelle : addition d'acétobromoxylose à une solution méthanolique de flavone en présence de méthylate de lithium dans les rapports molaires 4 : 1 : 8 pour l'acacétine, 5 : 1 : 10 pour l'apigénine et 25 : 1 : 35 pour la dibenzyl-3'.4' lutéoline (VI).

Après neutralisation et séparation du précipité d'aglycone, la solution est soumise à une hydrolyse acide en vue d'éliminer les O-xylosides, directement dans le cas de l'acacétine et de l'apigénine, après débenzylation par hydrogénolyse dans le cas de la dibenzyl-3'.4' lutéoline. Après séparation de l'aglycone par filtration et extraction à l'éther, les C-xylosides sont extraits au *n*-butanol et séparés par chromatographie préparative

sur papier « Whatman » 3 dans AcOH 15 % ou sur colonne de polyamide dans le méthanol aqueux pour ceux de la lutéoline.

Alors que nous n'avions jamais observé que la formation de mono-C-glucosides par action de l'acétobromoglucose sur les dihydroxy-5.7 flavones, nous avons obtenu cette fois des produits présentant le comportement chromatographique et les déplacements spectraux en ultraviolet de di-C-xylosides, mais en très faible quantité. Les C-xylosides-8, formés par isomérisation partielle des C-xylosides-6 au cours de l'hydrolyse acide, n'ont pu être caractérisés que par leurs propriétés chromatographiques, mais les C-xylosides-6, constituants prépondérants, ont été obtenus sous forme cristallisée (MeOH 50 %). Leurs spectres de masse présentent le même schéma de fragmentation que celui de la C-β-D-xylopyranosyl-6 chrysine ([1]), mais le pic moléculaire est absent ou très faible, comme dans les C-glucosides correspondants. Les pics à M-47, M-65 et M-91 apparaissent très caractéristiques des C-xylosides, car ils sont importants dans tous les spectres. Les pics M-160, M-173, M-176 sont également présents.

Nous donnons ci-dessous les points de fusion, les spectres dans l'ultraviolet et leurs déplacements par l'acétate de sodium et le chlorure d'aluminium (i = inflexion), les R_f en chromatographie sur papier « Whatman » n° 1 en indiquant entre parenthèses ceux des C-glucosides-6 correspondants.

C-xylosides-6 de...	Acacétine (VII).	Apigénine (VIII).	Lutéoline (IX).
F (°C)............	210–214	229–231	241–242
λ_{max}^{EtOH} (nm).........	272, 331	272, 337	255, 268, 352
+ NaOAc......	281, 301 (i), 362	278, 302 (i), 362	271, 281 (i), 375
+ $AlCl_3$........	281, 303, 340, 382 (i)	281, 303, 344, 382	260 (i), 275, 295 (i), 355
R_f AcOH 15 %...	0,39 (0,52)	0,32 (0,47)	0,20 (0,32)
R_f AcOH 30 %....	0,61 (0,70)	0,53 (0,63)	0,40 (0,54)
R_f BAW (4 : 1 : 5).	0,72 (0,72)	0,67 (0,68)	0,49 (0,51)

On voit que les C-xylosides-6 se distinguent aisément des C-glucosides-6 correspondants par leur R_f dans l'acide acétique dilué, alors qu'ils peuvent être confondus dans BAW. La comparaison des spectres infrarouges (KBr) dans la région 9-10 μ montre que les C-glucosides-6 absorbent plus fortement à 9,25 et 9,8 μ que les C-xylosides-6, lesquels absorbent plus fortement que les C-glucosides-6 entre 9,4 et 9,6 μ.

R_f AcOH 15 %.	Acacétine.	Apigénine.	Lutéoline.
Glucoside-6..............	0,57	0,52	0,34
Xyloside-6...............	0,47	0,37	0,23
Glucoside-8..............	0,36	0,27	0,19
Xyloside-8...............	0,35	0,26	0,12
Dixyloside-6.8...........	0,59	0,46	0,35
Diglucoside-6.8..........	0,64	0,54	–

Tous les C-glucosides-8 connus présentent en chromatographie sur papier dans l'acide acétique dilué un R_f nettement inférieur à celui des C-gluco-

sides-6. Nous avons constaté qu'il en est de même pour les C-xylosides. Si l'on compare les R_f des C-glucosides et des C-xylosides d'une même flavone, on voit que les R_f décroissent dans l'ordre C-glucoside-6>C-xyloside-6>C-glucoside-8>C-xyloside-8, mais la différence est peu marquée pour les deux derniers. De même, le R_f des di-C-glucosides-6.8 est supérieur à celui des di-C-xylosides-6.8 correspondants.

Tout récemment, T. J. Mabry et W. Rahman ([2]) ont isolé de *Phlox drummondii* deux C-glycosylflavones dont le spectre de R. M. N. indiquait une glycosylation en 6 et qu'ils ont considérées comme les C-xylosides-6 de l'apigénine et de la lutéoline. La comparaison d'échantillons de ces deux substances naturelles et de nos produits de synthèse (VIII) et (IX) a montré une identité du comportement chromatographique et du spectre infrarouge dans les deux cas, ainsi que du spectre de masse dans le cas de la C-xylosyl-6 lutéoline.

En conclusion, l'action de l'acétobromoxylose sur les dihydroxy-5.7 flavones, suivie de l'hydrolyse acide, conduit aux C-xylosides-6 et 8 et aux di-C-xylosides-6.8 correspondants, permettant ainsi l'identification des C-xylosyl-6 apigénine et lutéoline naturelles.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

([1]) J. Chopin, M. L. Bouillant et A. Durix, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 69.

([2]) T. J. Mabry, Communication personnelle.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du peroxyde de diterbutyle sur quelques magnésiens aromatiques.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Pabiot** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette Note, les auteurs signalent la formation de dimères par action du peroxyde de diterbutyle sur quelques magnésiens aromatiques.

Une étude de la réaction du bromure de *n*-butylmagnésium avec le peroxyde de diterbutyle montre que les produits finaux contiennent, outre du terbutanol, à la fois du *n*-butyl, terbutyl-éther et du butène-1 ([1]).

L'emploi d'autres bromures de *n* et *s*-alkylmagnésium conduit à des produits similaires, par exemple le magnésien du bromo-2 octane conduit à de l'octène-1.

Mais les réactifs de Grignard obtenus à partir de bromures aryliques ou ter-alkyliques sont sans action sur ce peroxyde.

Rappelons, d'autre part que le peroxyde de diterbutyle, par décomposition thermique ou sous l'influence du rayonnement ultraviolet est un générateur de radicaux libres.

Nous avons déjà signalé ([2]) l'obtention de dimères par déviation de la réaction de Grignard à l'aide de radicaux libres fournis par le chlorure cobalteux anhydre en présence d'un agent oxydant.

Il nous a paru intéressant de vérifier si le peroxyde de diterbutyle conduisait aux mêmes résultats.

Nous avons constaté la formation de dimères avec cependant des rendements inférieurs à ceux déjà obtenus. Le peroxyde de diterbutyle a été activé, soit par le rayonnement ultraviolet, soit par la chaleur. L'addition de chlorure cuivreux anhydre augmente les rendements, par suite probablement d'une meilleure activation du peroxyde.

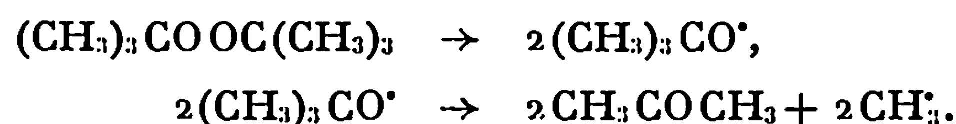
Produits.	Solvants.	U. V.	Chaleur.	Rdt (%).	Durée (h).
Bromure de phényl-magnésium	Benzène	+		17	8
	»		+	7	8
Phényl-lithium	»	+		8	8
	»		+	12	8
Avec le chlorure cuivreux.					
Bromure de phényl-magnésium	Toluène		–	22	8
	»		Chaleur	17	8
Bromure de cyclohexyl-magnésium	Benzène		»	22	20
Cyclohexyl-lithium	»		»	22	20

Tous les rendements sont donnés réaction de Wurtz déduite.

Dans ces manipulations, le peroxyde de diterbutyle n'est pas additionné en quantité stœchiométrique.

Des essais effectués en utilisant la quantité stœchiométrique de peroxyde ont montré une nette amélioration du rendement (40 % en biphényle pour le magnésien du bromobenzène).

La décomposition du peroxyde de diterbutyle s'effectue comme suit :



$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3CO^{\bullet},$$
$$2(CH_3)_3CO^{\bullet} \rightarrow 2CH_3COCH_3 + 2CH_3^{\bullet}.$$

Deux mécanismes sont possibles :
soit



$$(CH_3)_3CO^{\bullet} + RMgX \rightarrow (CH_3)_3COMgX + R^{\bullet},$$

soit



$$CH_3^{\bullet} + RMgX \rightarrow CH_3MgX + R^{\bullet}$$

et



$$2R^{\bullet} \rightarrow R{-}R.$$

La liaison R—COOMgX étant plus fragile que la liaison R—MgX, nous avons ensuite travaillé sur quelques magnésiens carbonatés aromatiques, les rendements en dimères se sont révélés supérieurs confirmant la fragilité de la liaison R—COOMgX. Lors de l'addition du peroxyde, nous avons constaté une décarbonatation immédiate et le rendement n'a pas été amélioré par chauffage ou par exposition aux ultraviolets.

Nous pensons qu'ici l'action du peroxyde de diterbutyle n'est pas comparable à celle décrite ci-dessus.

Bromobenzène	+ Mg + CO_2 +	Peroxyde	→	Biphényle : 28 %
Chlorure de diphénylméthane	+ Mg + CO_2 +	»	→	Tétraphényléthane : 50 %
Chlorure de triphénylméthane	+ Mg + CO_2 +	»	→	Hexaphényléthane : 22 % (sous forme de peroxyde)
Bromure de cyclohexyle	+ Mg + CO_2 +	Peroxyde	→	Pas de dimère

L'emploi du peroxyde de diterbutyle en quantité stœchiométrique améliore le rendement de façon notable (40 %).

Le résultat négatif obtenu avec le bromure de cyclohexyle magnésium pourrait s'expliquer par l'analogie entre les radicaux cyclaniques et les radicaux aliphatiques.

Mode opératoire. — Dans la première partie de notre travail, le magnésien (ou lithien) a été obtenu par le procédé classique. Puis on chasse l'éther et on le remplace, soit par du benzène, soit par du toluène. Après addition de 5 cm^3 de peroxyde de diterbutyle, le milieu réactionnel a été, soit chauffé, soit soumis au rayonnement ultraviolet.

L'hydrolyse a été effectuée par une solution saturée de chlorure d'ammonium.

Dans la deuxième partie, après avoir préparé le magnésien par la méthode de Grignard, et remplacé l'éther par du benzène, la solution est refroidie à — 10°C à l'aide d'un mélange réfrigérant (glace + sel) et l'on fait arriver du gaz carbonique anhydre à 5 cm au-dessus de la solution que l'on agite.

On remarque une élévation de température. La carbonatation est poursuivie à — 10°C pendant environ 1 h jusqu'à ce que l'on observe plus de dégagement de chaleur. On verse ensuite 5 cm^3 de peroxyde de diterbutyle dans la solution à 0°C. On observe une décarbonatation immédiate.

On effectue l'hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) T. W. CAMPBELL, W. BURNEY et T. L. JACOBS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2735.

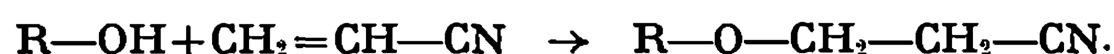
(2) J.-P. MORIZUR et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 254, 1965, p. 1093.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la cyanoéthylation. Étude comparative de la réactivité de différents nitriles éthyléniques sur des alcools terpéniques.* Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Jacques Arbelet**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude comparative de la réactivité de différents nitriles éthyléniques sur des alcools terpéniques acycliques, monocycliques et bicycliques en présence de triton B (hydroxyde de benzyltriméthylammonium.).

La cyanoéthylation des dérivés hydroxylés se déroule selon le schéma



$$R—OH + CH_2{=}CH—CN \rightarrow R—O—CH_2—CH_2—CN.$$

Elle est catalysée par les ions $(OH)^-$. Cette réaction très étudiée dans le cas de l'acrylonitrile, n'a fait à notre connaissance que l'objet de peu de travaux, dans le cas d'autres nitriles éthyléniques.

P. Bibier [1] signale que le méthylacrylonitrile et le crotonitrile sont beaucoup moins réactifs et n'additionnent qu'avec de mauvais rendements les dérivés hydroxylés.

Yashunskii [2] a comparé la réactivité des nitriles β-insaturés. Prenant pour base, un taux de réactivité de 100 dans le cas de l'acrylonitrile, il a obtenu les résultats suivants

Méthylacrylonitrile	14,5
Butène-3-nitrile	2,7
Propène-2-méthyl-2-nitrile	1,7
Cyclohexylidèneacétonitrile	3,7
Cinnamonitrile	1,4

Mais aucun de ces auteurs n'a utilisé le triton B, catalyseur de cyanoéthylation particulièrement actif.

C'est pourquoi, dans le cadre de notre étude sur la cyanoéthylation des alcools terpéniques, il nous a paru intéressant de comparer les réactivités de quelques nitriles β et γ-éthyléniques.

Nous avons utilisé le mode opératoire déjà décrit pour la cyanoéthylation de ces alcools terpéniques par l'acrylonitrile [3]. Signalons l'obtention avec un rendement de 39 % de l'isopulégoxypropionitrile non citée précédemment ($É_{12}$ 146°C); n_D^{22} 1,463).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau. La figure illustre ces réactivités.

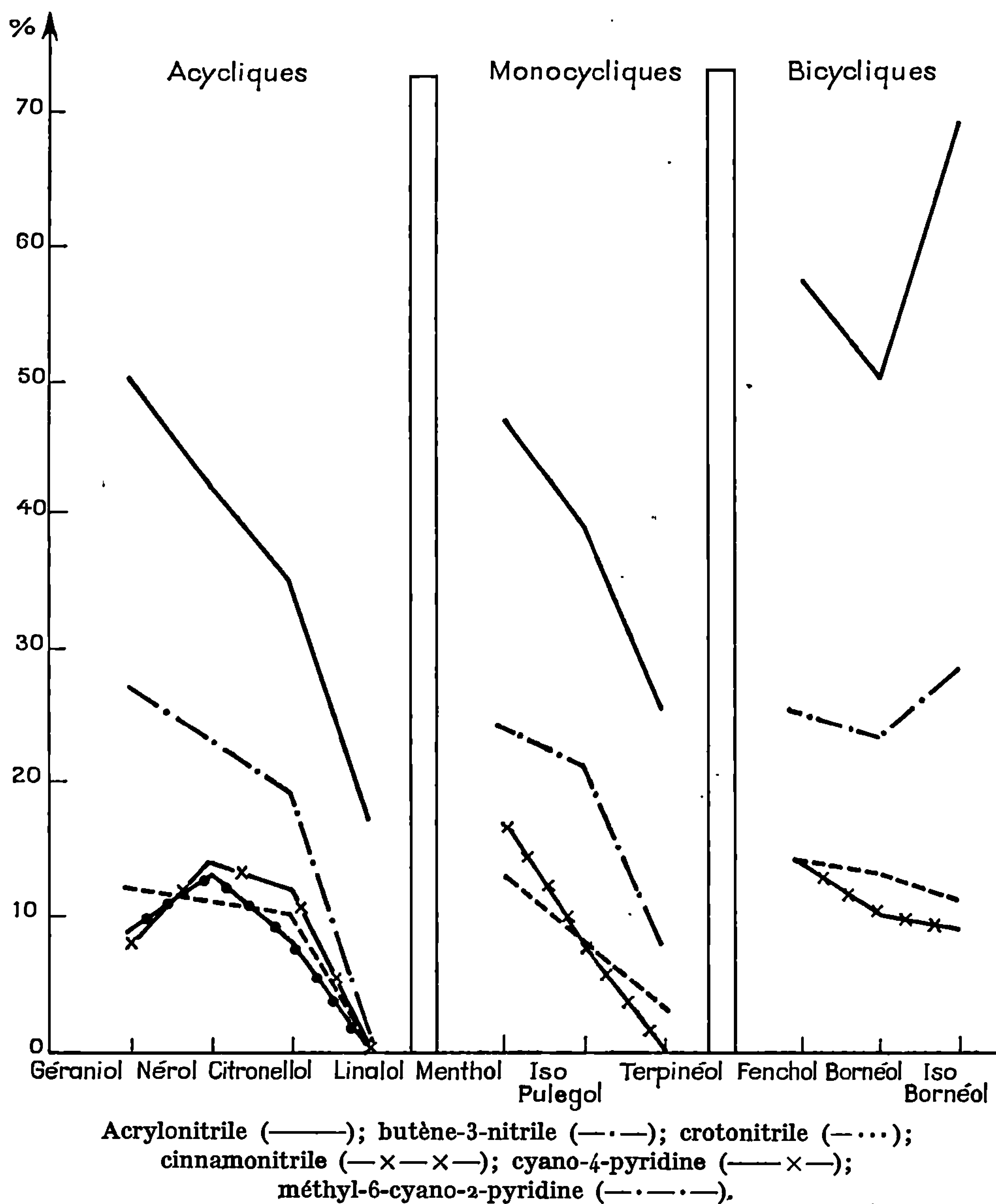
Dans tous les cas, les taux de réactivité par rapport à l'acrylonitrile sont supérieurs à ceux décrits dans la littérature.

Le graphique nous montre que les alcools secondaires ont mieux réagi que les règles générales de la cyanoéthylation le laissaient prévoir.

Par contre, les alcools terpéniques tertiaires ont conduit aux très faibles rendements attendus.

TABLEAU.

Terpènes.	Crotonitrile. É (°C/mm Hg).	Crotonitrile. n_D^{23}.	Crotonitrile. Rdt (%).	Butène-3-nitrile. É (°C/mm Hg).	Butène-3-nitrile. n_D^{23}.	Butène-3-nitrile. Rdt (%).	Cyano-4-pyridine. É (°C/mm Hg).	Cyano-4-pyridine. Rdt (%).	Méthyl-6-cyano-2-pyridine. É (°C/mm/Hg).	Méthyl-6-cyano-2-pyridine. Rdt (%).	Cinnamonitrile. É (°C/mm Hg).	Cinnamonitrile. Rdt (%).
Géraniol......	$146/_{12}$	1,4663	12	$100/_{0,07}$	1,4671	27	$84/_{0,09}$	8	$90/_{0,08}$	9	–	–
Nérol........	$102/_{0,05}$	1,4634	11	$108/_{0,3}$	1,4595	23	$86/_{0,08}$	14	$92/_{0,05}$	13	–	–
Citronellol....	$107/_{0,02}$	1,4618	10	$115/_{0,5}$	1,4555	19	$83/_{0,05}$	12	$96/_{0,07}$	8	–	–
Linalol.......	Traces			Traces			Traces		Traces		–	–
Menthol......	$144/_{12}$	1,4609	13	$103/_{0,04}$	1,4648	24	–	–	–	–	$202/_{12}$	17
Iso-pulégol....	$143/_{10}$	1,4655	8	$106/_{0,07}$	1,4685	21	–	–	–	–	$204/_{11}$	8
Terpinéol.....	$106/_{0,08}$	1,4608	3	$105/_{0,08}$	1,4609	7	–	–	–	–	Traces	
Fenchol......	$142/_{18}$	1,4702	14	$144/_{20}$	1,472	25	–	–	–	–	$200/_{10}$	14
Bornéol......	$140/_{06}$	1,4695	13	$92/_{0,08}$	1,466	23		–	–	–	$194/_{6}$	10
Iso-bornéol...	$136/_{12}$	1,4678	11	$139/_{13}$	1,4638	28	–	–	–	–	$198/_{11}$	9



Acrylonitrile (———); butène-3-nitrile (—•—); crotonitrile (—•••); cinnamonitrile (—×—×—); cyano-4-pyridine (——×—); méthyl-6-cyano-2-pyridine (—•—•—).

Signalons l'importance d'employer de l'acrylonitrile fraîchement préparé. Le rendement tout particulièrement élevé de la cyanoéthylation de l'isobornéol s'explique ainsi.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) P. Bibier, *Thèse*, Strasbourg, 1953, p. 27.

(2) V. G. Yashunskii, A. P. Terentev et V. I. Shvedov, *Zhur. Obscheeii Khim.*, 25, 1955, p. 2457-2464.

(3) J. Arbelet et A. Gaiffe, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 989.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur les différences de réactivité des éthylates de lithium, sodium, potassium, rubidium et césium dans leur action sur des éthers halohydriques.* Note (*) de MM. **Stanislas Czernecki**, **Constantin Georgoulis** et **Charles Prévost**, présentée par M. Georges Champetier.

Les différences de réactivité observées sont imputables aux degrés d'association non identiques des cinq éthylates alcalins et en accord avec des mesures récentes de conductivité.

Il a été établi que les paires d'ions participent aussi au processus réactionnel global mais avec des vitesses plus petites.

La réaction entre un éther halohydrique et un éthylate alcalin a fait l'objet de bon nombre d'études et son caractère bimoléculaire a été établi par plusieurs auteurs. Toutefois, ceux-ci ont souvent limité leur étude à un seul métal alcalin supposant implicitement que le cation accompagnant l'éthylate ne joue aucun rôle.

C'est ce point que nous nous sommes attachés à vérifier en mesurant la vitesse de la réaction entre le chloro-1 butène-2 *trans* et les cinq éthylates. Ces mesures ont été faites dans l'éthanol anhydre à la concentration N/10, à plusieurs températures comprises entre 50 et 80°C, les deux réactifs antagonistes étant en quantité stœchiométrique.

Nous avons utilisé la méthode dans laquelle chaque point d'une courbe cinétique constitue un essai indépendant, le taux d'avancement de la réaction étant déterminé en dosant la base non consommée ou le chlore minéralisé. La constante de vitesse est alors calculée à partir de la courbe cinétique ou à partir de la droite représentant la variation de l'inverse de la concentration d'éthylate en fonction du temps.

Nous avons observé que cette réaction suit, dans ces conditions, un ordre 2 avec une bonne approximation.

Nos résultats sont groupés dans le tableau suivant, dans lequel la constante de vitesse exprimée en $mole^{-1}.l.s^{-1}$ est multipliée par 10^4.

T (°C).	Li.	Na.	K.	Rb.	Cs.
50......	6,8	9,0	10,8	9,8	9,9
60......	15,7	23,4	26,6	26,2	25,6
70......	34,7	53,5	63,5	62,6	58,3
80......	75,7	125	–	–	–

On peut constater que le coefficient de vitesse n'est pas le même pour tous les alcalins à température et concentration constantes. Elle augmente de façon importante de lithium à potassium pour décroître ensuite légèrement jusqu'au césium. Nous sommes donc amenés à considérer l'influence du métal qui peut, *a priori*, se manifester de deux façons :

— par une contribution électrophile qui affaiblirait la liaison C—Cl;

— par une dissociation différente des cinq éthylates alcalins, cette dissociation incomplète n'exlcuant d'ailleurs nullement une ionisation totale, on aurait alors dans le milieu des ions et des paires d'ions.

La contribution électrophile du métal a été mise en évidence dans le cas du lithium grâce à l'étude des produits formés lors de cette réaction avec cet halogénure allylique et ses deux métamères [1]. Son existence ne permet pas d'expliquer que c'est justement l'éthylate de lithium le plus paresseux et elle ne rend pas compte des différences de réactivité observées entre les quatre autres éthylates.

Considérons maintenant la seconde hypothèse, c'est-à-dire la dissociation incomplète de l'éthylate alcalin. Elle a déjà été envisagée par Acree [[2], [3]], puis par Brändström [4], et finalement Barthel et coll. [5] ont pu mesurer la constante de l'équilibre



$$EtO^- + Me^+ \rightleftharpoons EtO^-, Me^+ \qquad (Me = \text{métal alcalin})$$

et ont trouvé les valeurs suivantes à 25°C pour des concentrations comprises entre 10^{-2} et 10^{-4} N.

Li.	Na.	K.	Rb.	Cs.
176	49,2	36,0	39,1	65,1

Si l'on compare la variation de cette constante d'équilibre en fonction du métal à la variation des coefficients de vitesse, on constate qu'elles sont analogues. Ceci montre que la réactivité des paires d'ions n'est pas nulle; s'il n'en était pas ainsi, les différences observées entre les différents alcalins devraient être encore plus grandes car les conditions utilisées (température et concentration plus élevées) défavorisent la dissociation.

De plus, des essais à plus grande dilution, jusqu'à N/100 avec les deux premiers alcalins [6] ont montré que la constante de vitesse augmente avec la dilution, de même que la dissociation des paires d'ions [7]. Ceci dénote, pour la réaction étudiée, une réactivité plus grande de l'ion par rapport à la paire d'ions, contrairement à ce qui a été observé dans d'autres réactions; saponification de $CH_3COO\varphi$ [7], réaction de Dieckmann [8].

$T = 80°C, \quad k \times 10^4.$

Concentration.	N/10.	N/25.	N/50.	N/100.
Li.........	76	105	126	159
Na.........	125	143	160	212

Les différences de vitesse entre les éthylates alcalins s'estompent lorsque la température décroît, confirmant ainsi l'augmentation, dans ces conditions, de la dissociation des paires d'ions, mise en évidence par conductimétrie [7].

Pour confirmer le fait que les différences de vitesse observées entre les cinq éthylates alcalins étaient dues aux différences d'association en paires d'ions moins réactives, nous avons ajouté au milieu réactionnel des quantités croissantes d'hexaméthylphosphotriamide (hexamétapol) qui a la pro-

priété de solvater énergiquement les cations ([9]). Nous avons utilisé les deux éthylates les plus différents, ceux de lithium et de potassium, et nous avons obtenu les résultats suivants (T = 50°C, c = N/10) :

Fraction molaire d'hexamétapol.	$k.10^4$ (Li).	$k.10^4$ (K).
0	6,8	10,8
12,5	13,0	15,2
23,7	25,6	29,4
33,3	61 (*)	60 (*)

(*) Ces valeurs ont été calculées à l'aide de la tangente à l'origine de la courbe % de réaction = $f(t)$.

On peut constater que non seulement la constante de vitesse augmente dans les deux cas mais que, de plus, la différence s'amenuise jusqu'à disparaître pour une fraction molaire de 1/3. La constante diélectrique de l'hexamétapol étant très voisine de celle de l'éthanol à la température utilisée ([10]), il semble que l'augmentation soit due à la libération des ions éthylates, ceci étant confirmé par l'égalisation des constantes de vitesse.

Il faut encore remarquer que les associations entre les paires d'ions et l'éthanol doivent être fortes puisque la quantité d'hexamétapol nécessaire pour obtenir cette égalisation est de beaucoup supérieure à la quantité théoriquement suffisante pour solvater tous les cations ([9]).

Cette étude cinétique est poursuivie au laboratoire avec différents halogénures pour préciser la contribution des paires d'ions à la vitesse globale de la réaction.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) S. Czernecki, *Thèse*, Paris, 1969.
(2) S. F. Acree, *Amer. Chem. J.*, 48, 1912, p. 353.
(3) H. G. Robertson Jr et S. F. Acree, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1915, p. 1902.
(4) A. Brändström, *Ark. Kemi*, 11, 1957, p. 567.
(5) I. Barthel, G. Schwitzgebel et R. Wachter, *Z. Phys. Chem.*, Neue Folge, 55, 1967, p. 533.
(6) S. Czernecki, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1962.
(7) I. Barthel, Communication personnelle.
(8) A. Brändstrom, *Ark. Kemi*, 11, 1957, p. 527.
(9) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.
(10) J. E. Dubois et H. Viellard, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 699.

(*Laboratoire de Chimie organique*,
E.R.-C.N.R.S.,
1, *rue Victor-Cousin*,
75-*Paris*, 5e.)

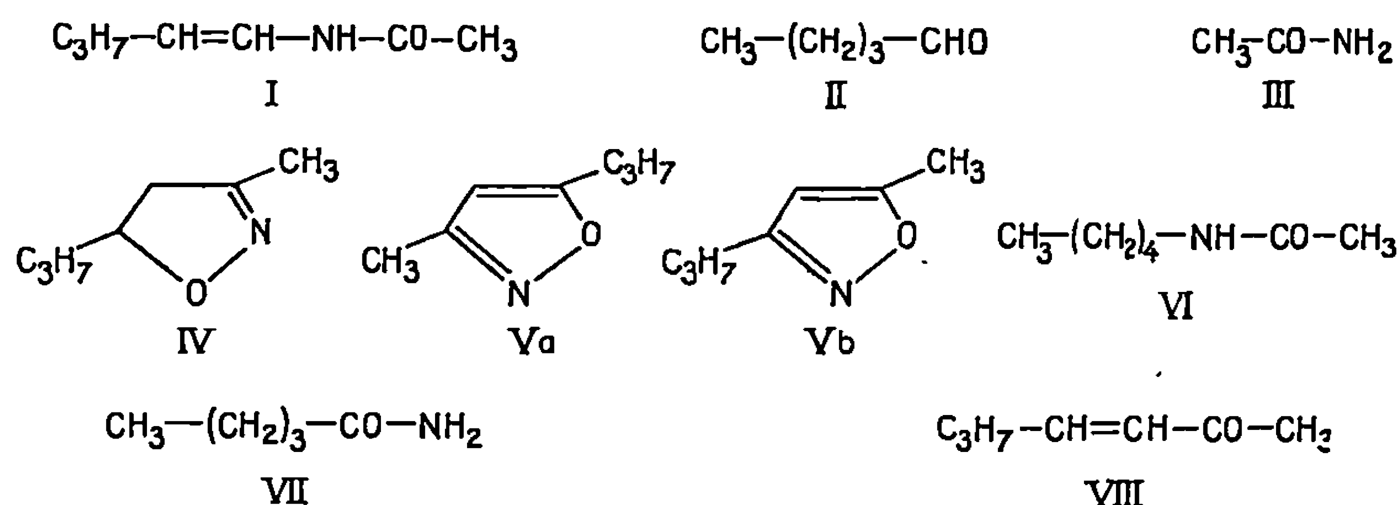
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de Beckmann de la butylidène-acétone oxime* (IV). Note (*) de MM. **Nguyen Thoai, Nguyen Ngoc Chieu, Christian Beauté** et **Joseph Wiemann**, présentée par M. Henri Normant.

Cette transposition donne des amides, aldéhydes, isoxazoline, isoxazole. Une hypothèse sur le mécanisme de réactions est envisagée, faisant intervenir la forme nitrosée de l'oxime.

La butylidène-acétone oxime est une huile. $É_{15}$ 110°. Son spectre R. M. N. montre qu'il s'agit d'un mélange de 25 % de dérivé syn-éthylénique et 75 % de dérivé anti-éthylénique. Ces isomères se distinguent surtout par la résonance du proton éthylénique en α qui diffère d'environ $0,7.10^{-6}$ ([1]). Par chromatographie sur couche mince de silice, nous avons pu séparer ces deux isomères, le dérivé syn-éthylénique étant le plus retenu ([2]).

Nous utilisons l'oxime brute obtenue dans nos transpositions.

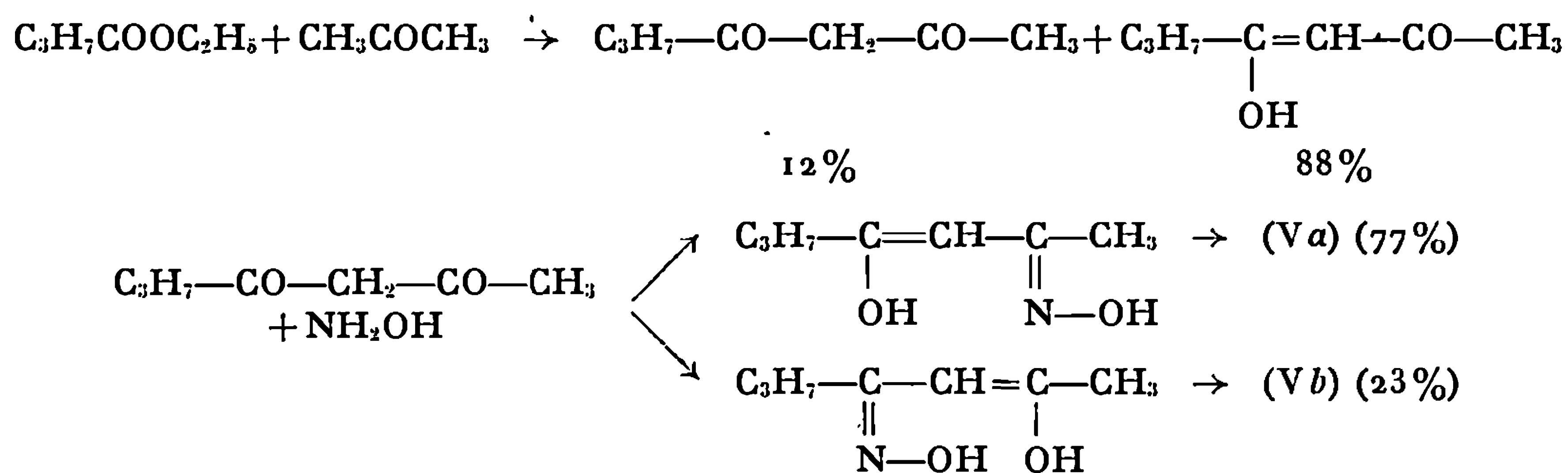
Nous représentons ci-dessous les composés obtenus de la transposition de la butylidène acétone-oxime par l'acide sulfurique, le pentachlorure de phosphore ou l'acide polyphosphorique.



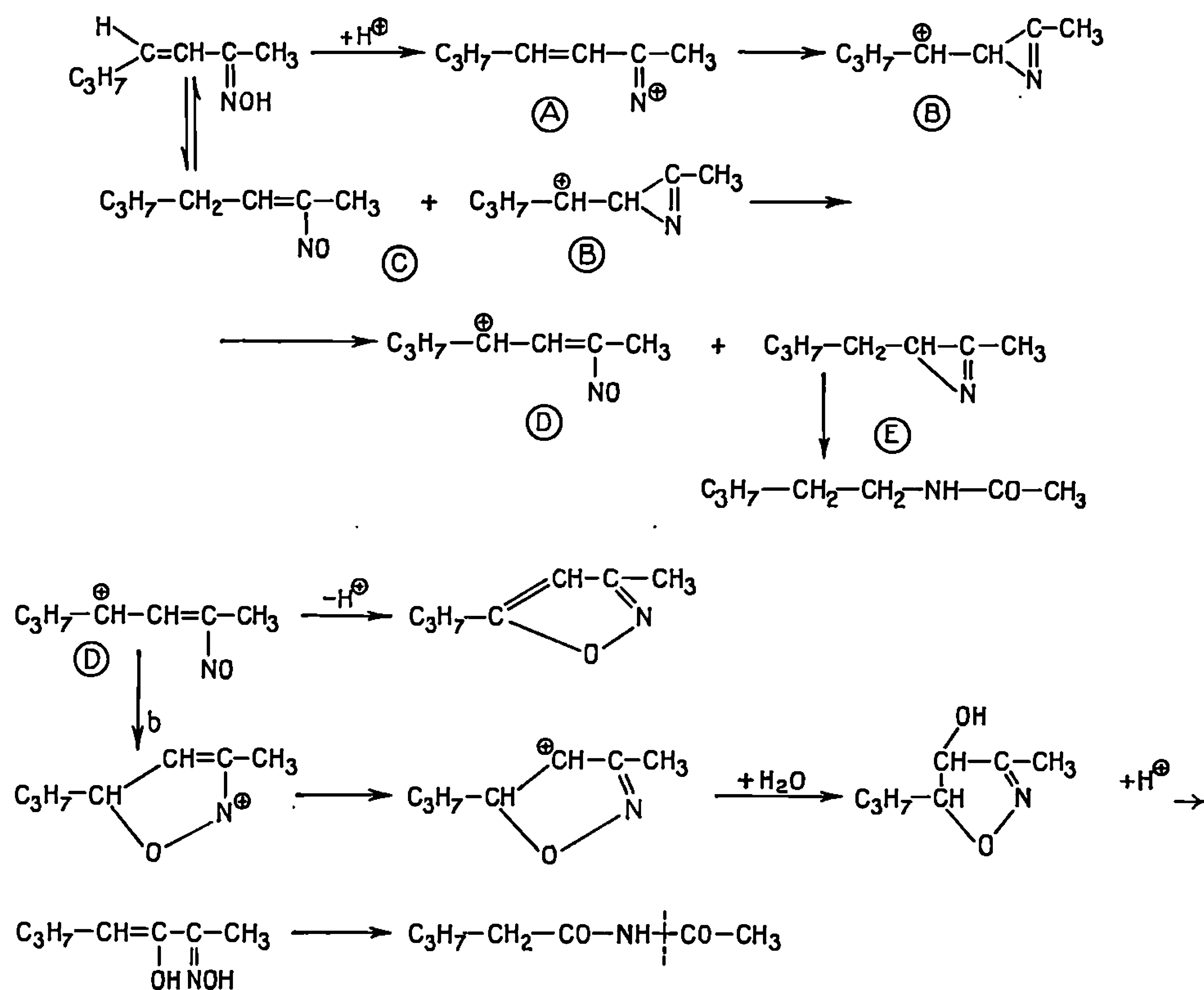
L'hydrolyse du N-pentényIacétamide (I) donne l'acétamide (III) et le pentanal (II) (caractérisé par sa 2.4-dinitrophénylhydrazone, F, 98°).

Les isoxazoles (V) existent en proportions équivalentes dans le produit transposé. Nous les avons isolés par chromatographie sur couche mince de silice [le (V*b*) migre le plus vite]. Par la suite, nous avons identifié ces isoxazoles en faisant leur synthèse par les réactions suivantes :

$$C_3H_7COOC_2H_5 + CH_3COCH_3 \rightarrow \underset{12\,\%}{C_3H_7—CO—CH_2—CO—CH_3} + \underset{88\,\%}{C_3H_7—\underset{\displaystyle OH}{C}=CH—CO—CH_3}$$



L'isoxazole a deux H de moins que l'oxime de départ et le N-pentyl-acétamide (VI) a deux H de plus [(3), (4)]. Il est donc plausible de lier ensemble la formation de ces deux composés par un processus d'oxydo réduction (5). Dans la figure ci-dessous, nous présentons un schéma de mécanisme en nous appuyant sur le caractère conjugué de l'oxime qui permettrait, d'une part les isoméries sur l'ion immonium intermédiaire, d'autre part une tautomérie oxime-dérivé nitrosé (6) :



Ce processus d'oxydoréduction permet également d'expliquer la formation du valéramide (voie *b*) qui résulte ainsi de la forme oxydée (D). En effet, une réaction de Beckmann avec coupure aurait donné seulement le valéraldéhyde.

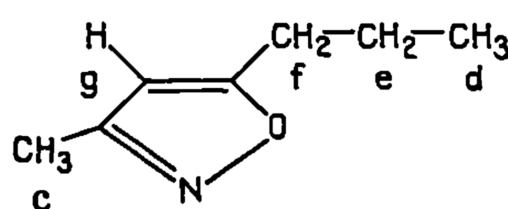
Étude spectrale des composés obtenus. — Pour les spectres R. M. N., les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million par rapport au TMS, pris comme référence interne; le solvant utilisé est le CCl_4 (sauf indications contraires).

Produit (I) : Spectre infrarouge : 3 300 et 3 080 cm^{-1}, NH associé; 1 550 cm^{-1}, NH déformation; 1 650 cm^{-1} C(=O)N; 975 cm^{-1}, CH=CH *trans*. Spectre R. M. N. : CH_3—C, $\delta = 0,98$; triplet; —CH_2—, $\delta = 1,37$, mul-

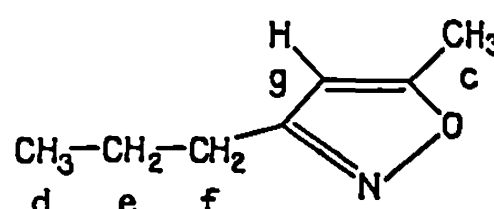
tiplet; CH_3—CO; $\delta = 1{,}95$, singulet; —CH_2—C=, $\delta = 2{,}05$, multiplet; —CH=CH—, $\delta = 5{,}35$-$5{,}65$, multiplet; NH, $\delta = 8$, massif.

Produit (IV) : Spectre infrarouge : 1 665 cm^{-1}, C=N.
Spectre R. M. N. : CH_3—C, $\delta = 1{,}0$, triplet, $J = 7$ c/s; —CH_2—CH_2, $\delta = 1{,}30$-$1{,}70$, multiplet; CH_3—C=N, $\delta = 1{,}97$, singulet; —CH_2—C=N; $\delta = 2{,}52$, multiplet; —CH—O, $\delta = 4{,}40$, multiplet.

Produit V



Va



Vb

Spectre infrarouge : 1 625 cm^{-1}, C=C—C=N.

Spectre R. M. N. : *d* : $\delta = 0{,}96$, triplet, $J = 7$ c/s; *e* : $\delta = 1{,}65$, multiplet; *f* : $\delta = 2{,}68$ (V*a*), 2,53 (V*b*), triplet, $J = 7$ c/s; *c* : $\delta = 2{,}23$ (V*a*), 2,53 (V*b*), singulet; *g* : $\delta = 5{,}78$, singulet.

Produit (VI) : Spectre infrarouge : 3 330 cm^{-1}, NH; 1 660 cm^{-1}, $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow N\end{smallmatrix}$; 1 530 cm^{-1}, NH déformation.

Spectre R. M. N. : CH_3—, $\delta = 0{,}95$, triplet, $J = 7$ c/s; —CH_2—CH_2—CH_2—; $\delta = 1{,}30$-$2{,}0$, multiplet; CH_3—CO, $\delta = 2{,}25$, singulet; —CH_2—N, $\delta = 2{,}74$, triplet; $J = 6{,}5$ c/s; NH, $\delta = 6{,}82$, singulet.

Produit (VII) : F 105°. Spectre infrarouge (KBr) : 3 350 et 3 180 cm^{-1}, NH_2; 1 660 cm^{-1}, $C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow N\end{smallmatrix}$; 1 625 cm^{-1}, NH_2 déformation.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$) : CH_3, $\delta = 0{,}95$, triplet, $J = 6$ c/s; —CH_2—CH_2—, $\delta = 1{,}5$, multiplet; —CH_2—CO—, $\delta = 2{,}2$, triplet, $J = 6$ c/s; NH_2, $\delta = 6{,}1$, massif.

En conclusion de notre étude, comme dans nos précédents Mémoires ([8]), nous pouvons confirmer que la transposition d'une oxime α, β-éthylénique se fait suivant un mécanisme du premier ordre. Les composés obtenus, toujours très variés, sont dus au cation immonium intermédiaire qui, grâce à sa stabilisation par délocalisation, pourrait s'isomériser et réagir sur des molécules d'oxime, lesquelles peuvent exister sous forme de dérivé nitrosé éthylénique.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) Cr. J. Karabatsos et R. A. Taller, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3347; F. Cohen, *Chem. Ind.*, 1966, p. 1378; A. Daniel et A. A. Pavia, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1145.
(2) Y. L. Chow et C. J. Colon, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2598; K. Oka et S. Hara, *Chem. Ind.*, 1968, p. 911.

([3]) O. Tayonai et M. Toshio, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 157.

([4]) R. T. Conley et B. E. Norwatt, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3196; R. T. Conley, R. K. Hill et O. T. Chortyk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5646; T. Sato et H. Obase, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1633.

([5]) N. C. Deno, H. G. Richey Jr, N. Friedman, J. D. Hodge, J. J. Houser et C. U. Pittman Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2991.

([6]) P. Laurent et P. Monthéard, *Traité de Chimie organique* de V. Grignard, 15, Masson et C[ie], Paris, 1948, p. 669.

([7]) N. J. Leonard et B. Zwanenburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4456.

([8]) J. Wiemann et N. Thoai, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2474; J. Wiemann, N. Thoai et Ham Poksoon, *Ibid.*, 1967, p. 3920; J. Wiemann, N. Thoai et N. Kirpalani, *Ibid.*, 1967, p. 3923.

(*Laboratoire*
de Chimie organique structurale,
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aromatisation des dérivés du dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo-[2.2.1] heptadiène-2.5 par l'anhydride acétique-paratoluène-sulfonique.* Note (*) de M. **Louis Mavoungou Gomes**, présentée par M. Henri Normant.

Les dérivés du dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo-[2.2.1] heptadiène-2.5 subissent l'aromatisation en acétates d'hydroxy-phtalates par l'anhydride acétique-paratoluènesulfonique. C'est la réaction normale pour les dérivés monosubstitués en position 1.

Dans le cas des dérivés disubstitués en 1.4 on observe une transposition.

M. H. Karger et Yehuda Mazur [1] ont souligné l'intérêt des anhydrides mixtes carboxyliques-sulfoniques comme réactifs de scission des éthers-oxydes. Ainsi l'oxyde d'éthyle et de tertiobutyle est scindé en acétate d'éthyle et isobutène par l'anhydride acétique-méthanesulfonique. Le sens de la rupture de la fonction éther-oxyde est spécifique, et l'alcène résulte d'une élimination E_1 à partir du carbocation tertiobutyle.

$$(CH_3)_3-C-O-C_2H_5 + CH_3CO_2SO_2CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3-C-\overset{COCH_3}{\overset{|}{O^+}}-C_2H_5 \;\; CH_3SO_3^- \longrightarrow$$

$$CH_3CO_2C_2H_5 + [CH_3-\overset{CH_3}{\underset{H_2C-H}{C}}-O-SO_2CH_3] \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3SO_3H$$

Cette réaction d'élimination, observée sur ce seul éther dissymétrique, est particulièrement intéressante. Par analogie, nous avons voulu examiner le comportement de dérivés du dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo-[2.2.1] heptadiène-2.5 [(2), (3), (4)] vis-à-vis de l'anhydride acétique-paratoluène sulfonique (AcTs) au reflux du benzène. Il s'agit des diesters, soit monosubstitués 1, soit symétriquement disubstitué 2. Les substituants R sont, soit électrodonneurs (*a*, *b*, *c*, *d*), soit électro attracteurs (*e*).

-1- : R ; CO_2CH_3 ; CO_2CH_3 -2- : CH_3 ; CH_3 ; CO_2CH_3 ; CO_2CH_3

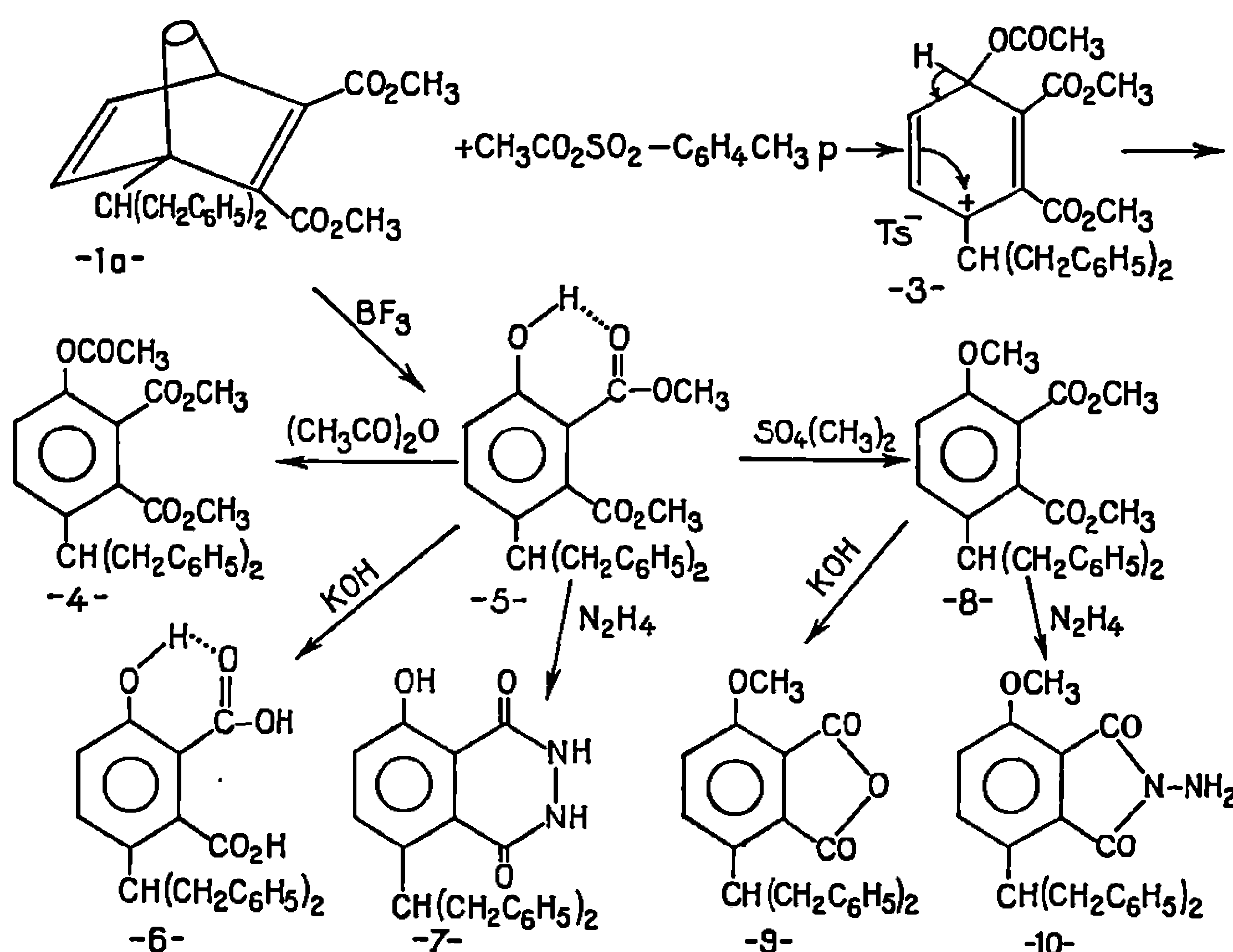
R : (*a*) $CH(CH_2-C_6H_5)_2$; (*b*) $CH(OC_2H_5)_2$; (*c*) $CH(OCOCH_3)_2$;

(*d*) $CH\langle O, O \rangle (CH_2)_n$ (n = 2,3); (*e*) $CONH-nC_4H_9$.

A. Cas des dérivés monosubstitués 1. — Lorsque R est un radical alkyle 1*a*, la réaction évolue vers la formation d'un acétate d'aryle 4.

Cette aromatisation peut s'expliquer par une γ-élimination d'acide paratoluènesulfonique (TsH) à partir du carbocation 3. La structure de l'acétate 4 a été établie par spectragraphie infrarouge, et confirmée par synthèse. En effet, le complexe BF_3-éther aromatise le diester 1*a* en phénol 5 qu'une acétylation transforme en dérivé 4.

Notons par ailleurs la différence de comportement du diester-phénol 5 et de son dérivé méthoxylé 8 : la saponification du dérivé 5 donne le diacide-phénol 6, l'action de l'hydrazine en milieu pyridinique aboutit à la phtalazinedione 7; dans les mêmes conditions le dérivé méthoxylé 8 donne directement l'anhydride d'acide 9 et le N-amino-imide 10. La déshydratation de certains acides phtaliques par simple acidification de leurs solutions salines a déjà été signalée pour l'acide diméthyl-2.6 phtalique [5].



(*Benzyl*-1′ *phényl*-2′) *éthyl*-1 *dicarbométhoxy*-2.3 *oxa*-7 *bicyclo*-[2.2.1] *heptadiène*-2.5 (1*a*) : $C_{25}H_{24}O_5$, F (Cl_4C) 93°. Spectre infrarouge (Cl_3CH) : ν_{CO} : 1 715 cm^{-1}; $\nu_{C=C\ conjugué}$: 1 630 cm^{-1}.

Acétoxy-3 (*benzyl*-1′ *phényl*-2′) *éthyl*-6 *phtalate de méthyle* (4) : $C_{27}H_{26}O_6$, F (Cl_4C) 105°. Spectre infrarouge (Cl_3CH) : $\nu_{CO\,(acétate)}$: 1 755 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(phtalate)}$: 1 720 cm^{-1}.

Hydroxy-3 (*benzyl*-1′ *phényl*-2′) *éthyl*-6 *phtalate de méthyle* (5) : $C_{25}H_{24}O_5$, F (Cl_4C) 100°; ν_{OH} : 3 500 à 2 900 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(chélaté)}$: 1 675 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(non\ chélaté)}$: 1 720 cm^{-1}.

Acide hydroxy-3 (*benzyl*-1′ *phényl*-2′) *éthyl*-6 *phtalique* (6) : $C_{23}H_{20}O_5$, F (benzène) 192-193°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} : 3 500 à 2 500 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(chélaté)}$: 1 675 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(non\ chélaté)}$: 1 715 cm^{-1}.

Hydroxy-5 (*benzyl*-1′ *phényl*-2′) *éthyl*-8 *tétrahydro*-1.2.3.4 *phtalazinedione*-1.4 (7) : $C_{23}H_{20}N_2O_3$; F (éthanol) 234°. Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{OH\ et\ NH}$: 3 500 à 2 900 cm^{-1}; ν_{CO} 1 666 cm^{-1} [6].

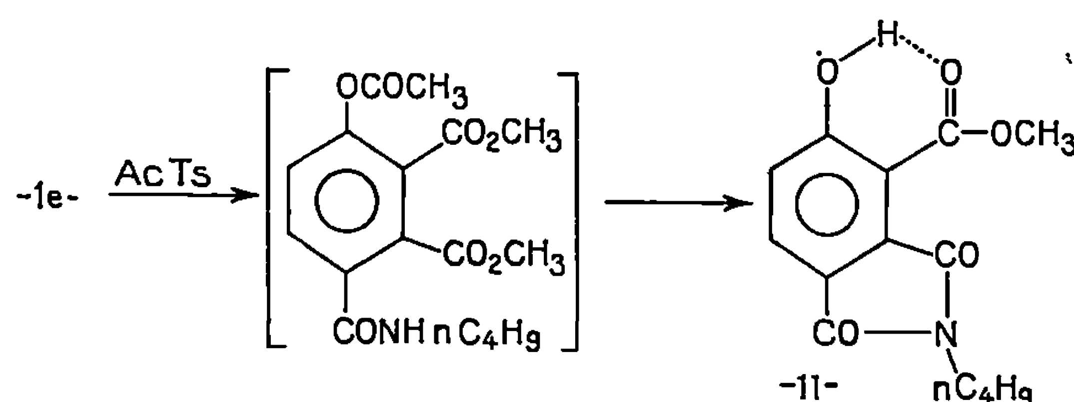
Méthoxy-3 (benzyl-1' phényl-2') éthyl-6 phtalate de méthyle (8) : $C_{26}H_{26}O_5$, F (Cl_4C) 109°. Spectre infrarouge (Cl_3CH) : ν_{CO} : 1 720 cm^{-1}.

Anhydride méthoxy-3 (benzyl-1' phényl-2') éthyl-6 phtalique (9) : $C_{24}H_{20}O_4$, F (benzène) 163°. Spectre infrarouge. (Cl_3CH) : ν_{CO} 1 825 et 1 765 cm^{-1}.

Méthoxy-3 (benzyl-1' phényl-2') éthyl-6 N-aminophtalimide (10) : $C_{22}H_{22}N_2O_4$, F (éthanol) 101°. Spectre infrarouge (KBr) : ν_{NH} : 3 550 à 3 100 cm^{-1}; ν_{CO} : 1 785 et 1 724 cm^{-1} (6).

Lorsque R est un radical acétal acyclique 1 *b*, *c*, ou cyclique 1 *d*, on observe une résinification du mélange réactionnel. Ces acétals ont un comportement identique face au complexe BF_3-éther.

Lorsque R est un groupement électroattracteur 1*e*, le composé obtenu est le N-butylimide 11, résultant d'une hydrolyse du groupe acétate et de la cyclisation au cours des différents traitements.



Hydroxy-4 carbométhoxy-3 N-butylphtalimide (11) : $C_{14}H_{15}NO_5$, $É_{20}$ 229°; F 74-76°. Spectre infrarouge (Cl_3CH) : ν_{OH} : 3 600 à 3 100 cm^{-1}; $\nu_{CO-N-CO}$: 1 775 et 1 715 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(chélaté)}$: 1 680 cm^{-1}.

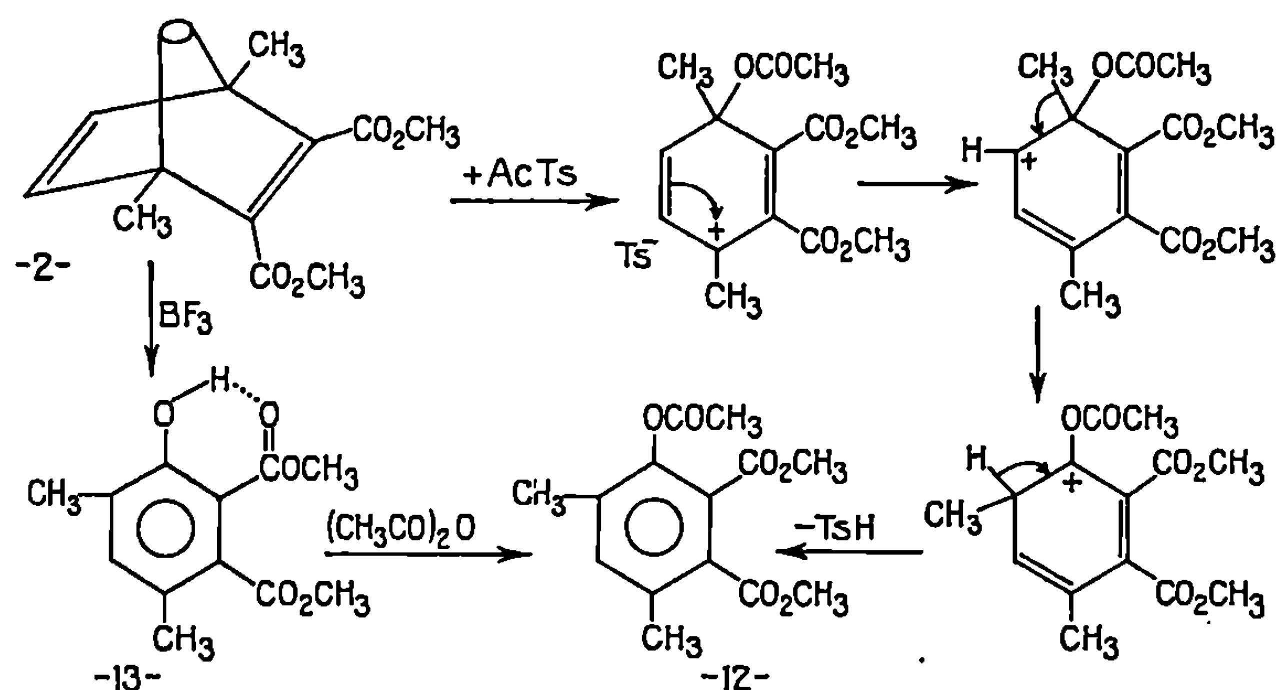
L'aromatisation de dérivés tels que 1*e* porteur d'un groupement électroattracteur sur le carbone pontal présente un intérêt synthétique certain, puisqu'elle ne peut être réalisée au moyen du complexe BF_3-éther comme dans le cas précédent 1*a*.

B. Cas du dérivé disubstitué 2. — La réaction du composé 2 avec l'anhydride mixte est très exothermique, et on opère par refroidissement dans la glace. Le produit isolé par distillation consiste surtout en ester-phénol 13 résultant de l'hydrolyse de l'acétate 12. Pour la formation de cet acétate 12, on peut supposer le mécanisme suivant, dont l'étape finale — à savoir la transposition du groupe méthyle suivie de l'élimination d'un proton — est courante en série aliphatique (7).

Les dérivés phénolique 13 et acétylé 12 ont été aussi préparés par action du complexe BF_3-éther, suivie de l'estérification acétique.

Diméthyl-3.5 acétoxy-6 phtalate de méthyle (12) : $C_{14}H_{16}O_6$, $É_{16}$ 208-210°; F (éther-éther de pétrole) 57-58°. Spectre infrarouge (Cl_3CH) : $\nu_{CO\,(acétate)}$: 1 755 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(phtalate)}$: 1 725 cm^{-1}.

Diméthyl-3.5 hydroxy-6 phtalate de méthyle (13) : $C_{12}H_{14}O_5$, $É_{16}$ 181°; F 46-48°. Spectre infrarouge (Cl_3CH) : ν_{OH} : 3 600 à 3 100 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(chélaté)}$: 1 675 cm^{-1}; $\nu_{CO\text{ non chélaté}}$: 1 720 cm^{-1}.



Ainsi l'aromatisation des dérivés 1 et 2 du dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo-[2.2.1] heptadiène-2.5 par l'anhydride acétique-p-toluène sulfonique semble s'effectuer dans le sens constaté par Me Culloch et Me Innes [8] au cours de la transformation de structures analogues par le complexe BF_3-éther. Le grande réactivité des anhydrides mixtes permet l'attaque de composés porteurs de groupement électroattracteur sur le carbone époxydique.

Cette réaction peut constituer une nouvelle méthode de préparation d'acétates d'hydroxyphtalates. Nous poursuivons cette étude, notamment pour préciser les aptitudes migratrices au cours de la transposition de structures autres que 2.

Toutes les analyses élémentaires des produits isolés sont en accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) M. H. Karger et Yehuda Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3878.
(2) L. Mavoungou Gomes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1753.
(3) L. Mavoungou Gomes, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 677.
(4) H. Prinzbach, P. Vogel et W. Auge, *Chimia*, 21, 1967, p. 469.
(5) L. Eberson, *Acta Chim. Scand.*, 18, 1964, p. 2015.
(6) F. G. Baddar, M. F. El Newaihy et M. R. Salem, *J. Chem. Soc.*, série C, 1969, p. 838.
(7) J. Mathieu et Allais, *Principes de Synthèse organique*, Masson et Cie, 1957, p. 273.
(8) A. W. Mc Culloch et A. G. Mc Innes, *Chem. Can.*, 19, n° 9, 1967, p. 51.

(*Équipe de Recherches C. N. R. S.* n° 14,
Faculté libre des Sciences,
B. P. n° 858, 49-*Angers*,
Maine-et-Loire.)

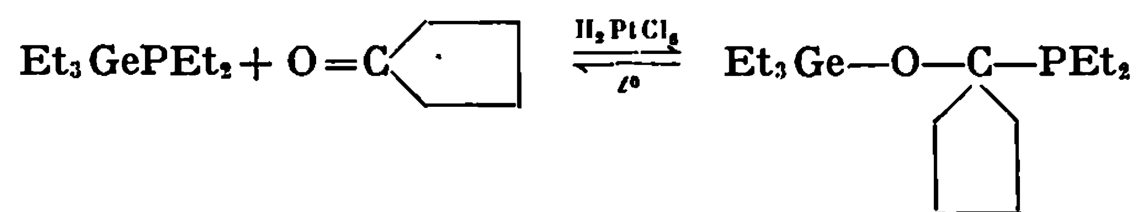
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques cétones sur les trialcoylgermylphosphines.* Note (*) de MM. **Jacques Satgé**, **Claude Couret** et **Jean Escudié**, présentée par M. Henri Normant.

A l'inverse des aldéhydes, les cétones s'additionnent difficilement sur la liaison germanium-phosphore des trialcoylgermylphosphines. Seules les cétones, à groupement carbonyle, peu encombré, comme la cyclopentanone, ou activé, comme l'hexafluoroacétone, réagissent. Une addition de type 1.4 est notée sur le système conjugué de la cyclopentène-2 one-1. L'action de la parabenzoquinone sur la diéthyl (triéthylgermyl) phosphine conduit à un dérivé germanié et phosphoré de l'hydroquinone.

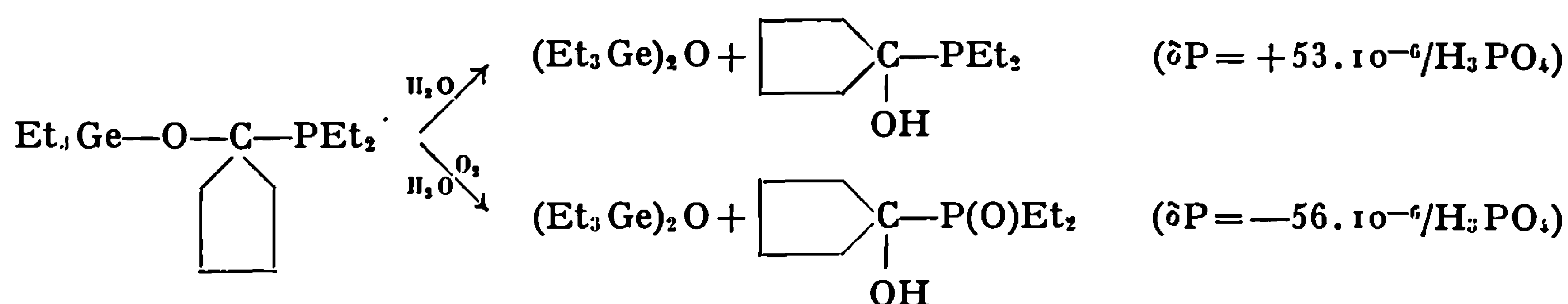
L'addition des aldéhydes sur la liaison germanium-phosphore de la diéthyl (triéthylgermyl) phosphine conduit à la formation d'alcoxygermanes phosphorés de structure $\rangle Ge—O—\overset{|}{\underset{|}{C}}—P\langle$ ([1]) et l'insertion des cétènes conduit, toujours par addition sur le carbonyle, aux énoxygermanes phosphorés correspondants $Et_3Ge—O—\underset{\underset{CR_2}{\|}}{C}—PEt_2$ (R = H ou C_6H_5) [([2]), ([3])]. Ces réactions se font dans des conditions très douces sans catalyseur et avec de hauts rendements.

Par contre, la condensation des cétones sur les mêmes organogermylphosphines s'est avérée très difficile, ce qui est en accord avec les mécanismes d'addition déjà proposés [([1]), ([2])]. En effet, l'attaque nucléophile du phosphore sur le carbone du carbonyle, étape initiale du mécanisme de ces réactions d'insertion, est évidemment plus difficile sur le carbone moins électrophile des cétones comparativement aux aldéhydes. L'encombrement stérique autour du carbonyle peut également défavoriser l'addition des cétones.

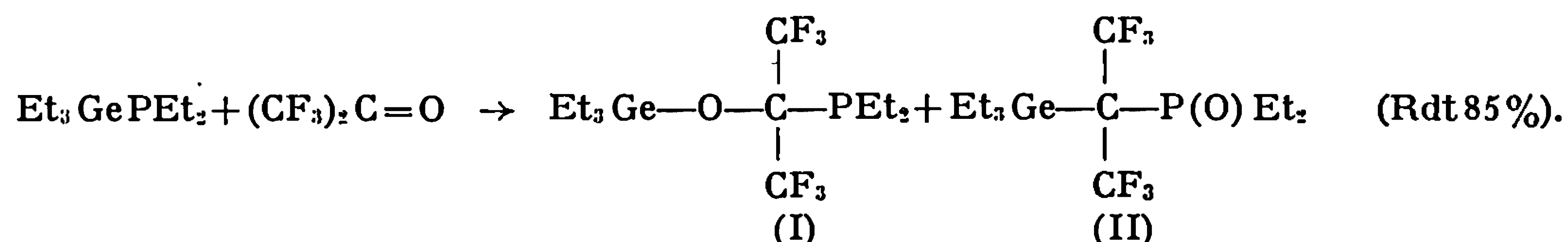
Les dialcoylcétones comme l'acétone ne donnent aucune réaction d'insertion avec Et_3GePEt_2; par contre, la cyclopentanone à groupement carbonyle peu encombré réagit, mais difficilement (15 h à 140°), en présence d'acide chloroplatinique.



Le dérivé d'addition est thermiquement instable et à des températures supérieures à 150° redonne les dérivés de départ. Il a cependant pu être caractérisé par ses produits d'oxydation et d'hydrolyse.



Par contre, les cétones à carbonyle activé par des groupements attracteurs d'électrons, telles que l'hexafluoroacétone, se condensent facilement sur Et_3GePEt_2 ou Et_3GePPh_2. Les spectres de résonance magnétique nucléaire ^{31}P, ^{19}F ([4]) ainsi que les spectres infrarouges indiquent la formation de deux isomères.



L'analyse des données indiquées dans le tableau ci-dessous semble confirmer la structure des isomères (I) et (II).

	$\delta\,^{31}P$ (réf. H_3PO_4).	$\delta\,^{19}F$ (réf. CF_3COOH).	J_{P-F} (Hz).
Et_3Ge—O—C $(CF_3)_2PEt_2$.......	–	$-3,80.10^{-6}$	12,4
Et_3Ge—C $(CF_3)_2P(O)Et_2$.......	-16.10^{-6}	$-8,56$ »	25,3
Et_3Ge—O—C $(CF_3)_2PPh_2$.......	–	$-4,03$ »	10,9
Et_3Ge—C $(CF_3)_2P(O)Ph_2$.......	-8.10^{-6}	$-9,02$ »	34,8

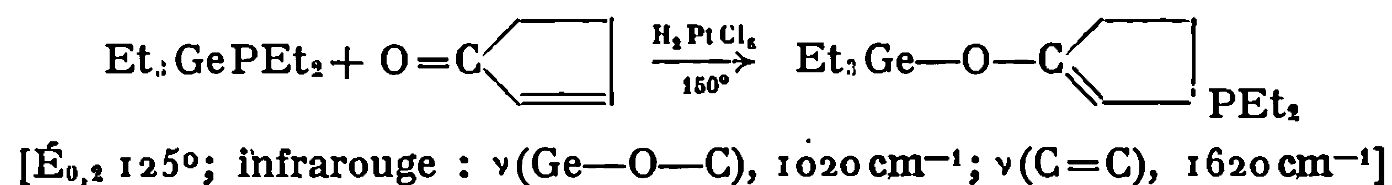
Les variations de conditions expérimentales (température, solvants, catalyseurs) n'affectent pas sensiblement les pourcentages relatifs de ces isomères (de 5 à 10 % pour la forme I et de 95 à 90 % pour la forme II). Ces pourcentages sont appréciés par intégration des signaux CF_3 en R. M. N. ^{19}F.

La formation de l'isomère II pourrait être due à un réarrangement de type Arbuzov à partir du dérivé $Et_3GeC(CF_3)_2OPEt_2$ préalablement formé mais il n'est pas exclu que cette transposition se fasse à partir de l'isomère I.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux relevés par Abel et Sabherwal dans l'action de l'hexafluoroacétone sur Me_3SiPPh_2 ([5]).

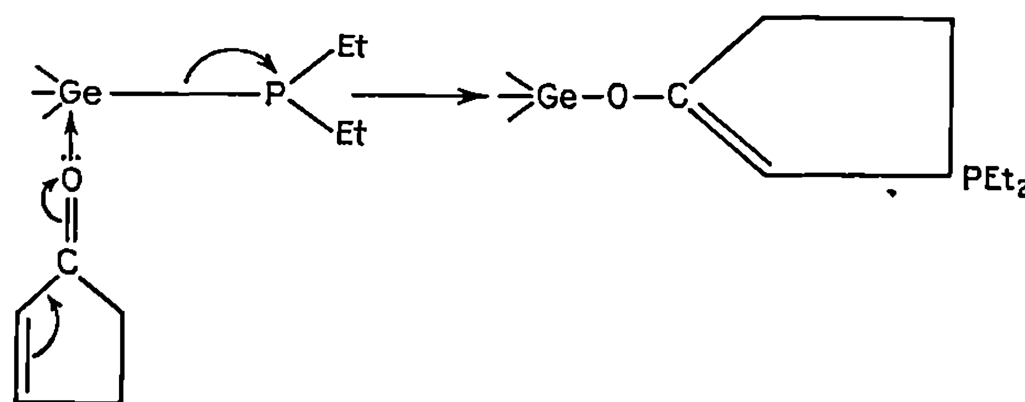
L'hexachloroacétone, le chloral, le bromal ne donnent aucune réaction d'insertion mais uniquement la réaction de clivage avec formation de Et_3GeX (X = Cl ou Br).

Dans l'action des aldéhydes éthyléniques sur la diéthyl (triéthylgermyl) phosphine nous avions observé une addition 1.4 aux pôles du système conjugué ([1]). Le même type d'addition a été observé dans l'action de la cyclopentène-2 one-1 sur Et_3GePEt_2.

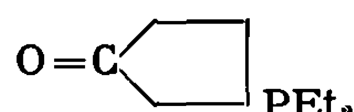


[$\acute{E}_{0,2}$ 125°; infrarouge : ν(Ge—O—C), 1020 cm⁻¹; ν(C=C), 1620 cm⁻¹]

Cette réaction sur le système « transoïde » de la cyclopenténone ainsi que la formation d'isomères d'addition *trans*, à côté d'isomères *cis*, dans l'addition du crotonaldéhyde ou du cinnamaldéhyde (I) semble exclure un mécanisme concerté d'addition, avec passage par un état de transition à six centres. Nous pouvons envisager dans ces dernières réactions une scission ionique de la liaison Ge—P, consécutive à une attaque nucléophile de l'oxygène du carbonyle sur le germanium.

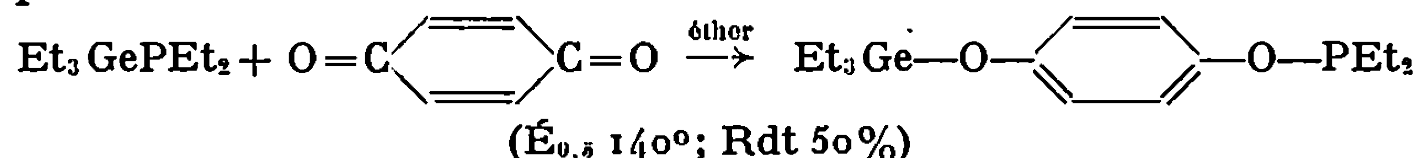


L'hydrolyse du composé d'addition conduit normalement à la cyclopentanone phosphorée



et à l'oxyde de triéthylgermanium $(Et_3Ge)_2O$.

Dans l'action de la diéthyl (triéthylgermyl) phosphine sur la parabenzoquinone, nous n'avons pas observé d'addition 1.4, mais une réduction de la quinone avec formation d'un dérivé germanié et phosphoré de l'hydroquinone.



($É_{0,5}$ 140°; Rdt 50%)

Le spectre infrarouge confirme la formation d'une liaison Ge—O—C (absorption à 1050 cm^{-1} qui disparaît par hydrolyse et P—O—C (aromatique) à 1240 cm^{-1}. Le spectre de R. M. N. (solvant CD_3COCD_3) présente outre le massif des protons éthyliques de 0,9 à $1,2.10^{-6}$ l'absorption des quatre protons du cycle à $\delta = 6,57\text{-}6,60.10^{-6}$.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) J. Satgé et C. Couret, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 173.

(2) J. Satgé et C. Couret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 333.

(3) J. Satgé et C. Couret, *Abstracts of fourth international conference of organometallic chemistry*, Bristol, 1969; *Progress in organometallic chemistry*, éd. M. I. Bruce and F. G. A. Stone, p. M 6.

(4) MM. J. P. Laurent, Département de Chimie inorganique, J. Barrans et R. Wolf, Laboratoire de Chimie physique II, Faculté des Sciences de Toulouse, ont enregistré et interprété les spectres de R. M. N. ^{19}F et ^{31}P de nos dérivés.

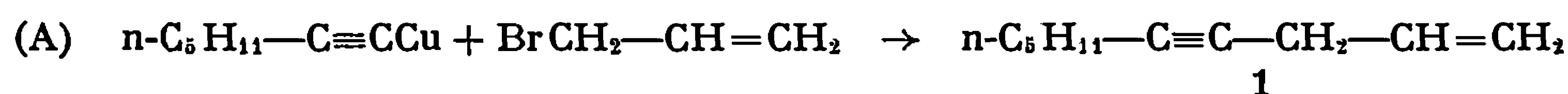
(5) E. W. Abel et I. H. Sabherwal, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 1105.

(*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des coordinats du cuivre sur la réactivité des acétylures cuivreux.* Note (*) de M. **Jean F. Normant**, Mlles **Monique Bourgain** et **Anne-Marie Rone**, présentée par M. Henri Normant.

Le bromure d'allyle et ses homologues se condensent sur les alcynures cuivreux, en milieu aprotique, en présence d'ions halogénures ou cyanures. Le solvant benzonitrile seul permet ces condensations, ainsi que celles des chlorures d'aroyle.

La réactivité des acétylures cuivreux à l'égard des halogénures allyliques a été revue récemment [1]. Sladkov [2] condense le phénylacétylure de cuivre sur 2 équiv de bromure d'allyle dans le diméthylformamide (DMF) à reflux et obtient 40 % d'ényne. Le rendement atteint 83 % en opérant à 240° dans le nitrobenzène [3]. Dans le DMF, le bromure de propargyle réagit de même, mais il se forme peu de carbure de condensation $C_{11}H_8$, de structure cumulénique [1]. La solubilisation des acétylures par complexation : emploi de tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), phosphines, phosphites, amines tertiaires, ne favorise pas généralement leur réactivité. Nous avons montré [4], que dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), une amine primaire ou secondaire doit être présente pour que la condensation :



$$\text{(A)}\quad n\text{-}C_5H_{11}\text{—C}\equiv\text{CCu} + \text{BrCH}_2\text{—CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \underset{\mathbf{1}}{n\text{-}C_5H_{11}\text{—C}\equiv\text{C—CH}_2\text{—CH}=\text{CH}_2}$$

ait lieu (70 %).

Nous avons entrepris une étude systématique de l'influence du solvant et de divers coordinats sur l'évolution de cette réaction. L'acétylure est préparé et séché selon [4] ou [5].

Coordinat [*voir* tableau I relatif à la réaction (A)].

Dans le HMPT, en l'absence de tout adjuvant, le décen-1 yne-4 est obtenu avec un rendement de 22 %.

Les halogénures et cyanures alcalins sont particulièrement efficaces. Le chlorure cuivreux, comme NaSCN, $NaNO_3$, Na_2S, la thiourée, et la TMEDA, n'ont aucun effet. Il a été signalé récemment [6] que des cyanocuprates $(CN)_2CuNa$ favorisaient la cyanuration de bromures aryliques; il est vraisemblable qu'ici la formation de cuprates dissymétriques est à l'origine de l'effet exothermique observé :



$$(\text{R—C}\equiv\text{C})(\text{C}\equiv\text{N})\text{CuNa},\quad (\text{R—C}\equiv\text{C})(\text{X})\text{CuLi}.$$

LiCl permet de dissoudre l'acétylure dans le HMPT à 60°; NaCN, par contre, n'agit que lors de l'introduction du bromure d'allyle : nous ne trouvons pas de cyano-1 propène $CH_2=CH-CH_2CN$, la réactivité du cuprate semble beaucoup plus marquée que celle de l'ion cyanure, bien que cette dernière soit importante en milieu aprotique.

Nous avons observé que l'addition de LiCl à CuI en suspension dans le THF solubilise ce dernier, sans doute par formation de cuprate dissymétrique Cu(Cl)(I)Li.

TABLEAU I.

Solvant.	Sel.	Rdt % en 1.	Solvant.	Sel.	Rdt % en 1.
HMPT.....	Sans	22	HMPT.....	Et_4NCl	80
DMF......	»	36	HMPT.....	$MgCl_2$	41
HMPT.....	LiF	45	HMPT.....	$MgBr_2$	73
HMPT.....	LiCl (a)	80	HMPT.....	$ZnCl_2$	32
DMF......	» (a)	88,5	DMF......	NaCN (a)	96
HMPT.....	LiBr	83	HMPT.....	» (a)	82
HMPT.....	LiI	83	HMPT.....	» (b)	75

(a) L'addition de bromure d'allyle (0,05 mole) au mélange R—C≡CCu (0,05 mole) + 0,1 mole de sel dans 40 cm³ de solvant est exothermique. Un chauffage de 1 h à 80° parfait la réaction. Dans les autres cas, le mélange est chauffé 20 h à 80°.

(b) 0,025 mole NaCN pour 0,05 mole des réactifs.

Le solvant intervient [*voir* tableau II relatif à la réaction (A)]. L'utilisation d'un solvant protique (alcool) est défavorable. La présence d'ion cyanure, dans ce cas, inhibe la réaction, sans doute par destruction de l'acétylure :



$$R—C\equiv CCu + NaCN \xrightarrow{EtOH} R—C\equiv CH.$$

Seuls les solvants aprotiques dipolaires, DMSO, HMPT, DMF, provoquent une réaction exothermique; le dernier est préférable, bien que NaCN soit plus soluble dans le DMSO. Dans ces trois cas, le milieu devient homogène en fin de réaction. Il est difficile d'attribuer l'influence de ces solvants à leur solvatation spécifique du contre-ion alcalin, libérant ainsi l'ion cyanure : la présence de paires d'ions non dissociées Na^+CN^- dans le toluène ($\varepsilon = 2,4$) et le dibutyléther ($\varepsilon = 4,5$), ou même l'absence totale d'ions en présence d'un nitrile, montrent que l'enchaînement —C≡N est plus en cause que l'existence d'ion cyanure bien dissocié. De plus, le benzonitrile est plus efficace que le propionitrile, bien que moins basique.

TABLEAU II.

Solvant.	Sel.	T (°C).	Rdt % en 1 (a).	Solvant.	Sel.	T (°C).	Rdt % en 1 (a).
Éthanol.........	Sans	78	18	DMSO.......	NaCN	(b)	60
HMPT + éthanol.	»	80	17	HMPT.......	»	(b)	82
Éthanol.........	NaCN	78	13	DMF........	»	(b)	96
THF............	»	65	44	Benzonitrile..	Sans	85	85
Toluène.........	»	85	60	Propionitrile...	»	90	56
Dibutyltéher.....	»	85	88				

(a) Après chauffage de 20 h.

(b) Chauffage 1 h à 80° après cessation de l'effet thermique.

Nature de l'halogénure allylique. — Les résultats suivants sont relatifs à l'action de 0,05 mole de dérivé RX sur 0,05 mole d'heptynure de cuivre dans 40 cm³ de HMPT en présence de 0,05 mole de NaCN à 25°. Les rendements sont établis à partir des produits distillés (analyse élémentaire, spectres infrarouge et R. M. N. concordants).

RX.	Ényne formé.	Rdt %.	Essai.
$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}C_5H_{11}$	60	1
$CH_2{=}CH{-}CH_2Br$	»	80	2
$CH_2{=}CH{-}CH_2I$	»	74	3
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2Cl$	$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}C_5H_{11}$	63	4
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2Br$	»	80	5
$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2Cl$	$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}C_5H_{11}$	60	6
$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2Br$	»	50	7
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}C_5H_{11}$ + $CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}C{\equiv}C{-}C_5H_{11}$	76	8

Seules les réactions 6 et 7 ne sont pas exothermiques.

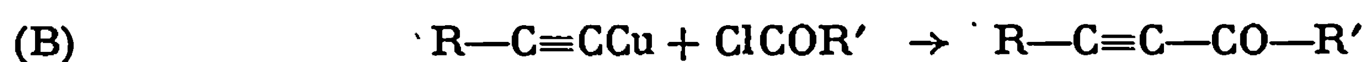
Pour le premier terme (essais 1, 2, 3) on trouve une réactivité assez voisine : $I \simeq Br > Cl$ inverse de celle observée en milieu protique avec des alcools propargyliques par Sevin [7]. Avec le bromure de crotyle (90 % primaire) on obtient l'ényne linéaire et ramifiée dans le même rapport (3/1) que celui trouvé par Kurtz dans la réaction entre le chlorure de crotyle et $CuC{\equiv}CCH_2OH$ en milieu protique [8]. Le bromure de propargyle, dans les mêmes conditions, donne une réaction peu exothermique, on isole 30 % de carbure de composition :


$$C_5H_{11}C{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \ (88\ \%) \quad \text{et} \quad C_5H_{11}C{\equiv}C{-}CH{=}C{=}CH_2 \ (12\ \%),$$

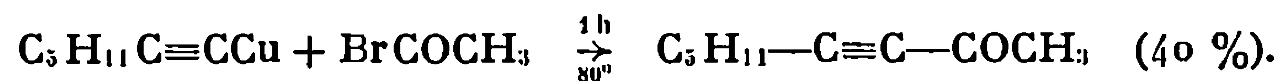
l'alcyne vrai domine nettement contrairement à ce qui est observé en solvant protique [7].

L'iodobenzène réagit sur $C_6H_5C{\equiv}CCu$ dans le HMPT pur, en quelques heures, à 100° pour donner 65 % de tolane; l'heptynure cuivreux n'engendre, dans ces conditions, que 36 % de phényl-1 heptyne-1. Ici, l'addition de complexants (CN^-, X^-) inhibe totalement la réaction, ce qui peut indiquer une participation du noyau aromatique dans le complexe intermédiaire.

Chlorures d'acide : Nous avions remarqué que la réaction :

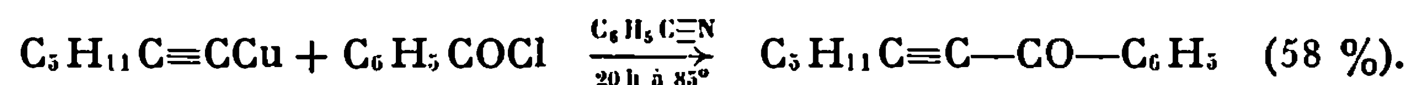

$$\text{(B)} \qquad R{-}C{\equiv}CCu + ClCOR' \rightarrow R{-}C{\equiv}C{-}CO{-}R'$$

a lieu en l'absence de tout solvant. Ce procédé a été décrit par Castro, récemment [9]. En série aliphatique, nous trouvons des rendements sensiblement inférieurs. Un bromure d'acide est plus réactif qu'un chlorure [caractère mou de Cu(I)].



$$C_5H_{11}C{\equiv}CCu + BrCOCH_3 \xrightarrow[80°]{1\,h} C_5H_{11}{-}C{\equiv}C{-}COCH_3 \quad (40\ \%).$$

La condensation (B) est décrite [10] dans le cas où R et R' sont aryliques en présence de pyridine *et* triéthylamine. Nous avons étendu cette synthèse au cas des alcynures aliphatiques en opérant dans le benzonitrile. Les complexants sont à éviter,



$$C_5H_{11}C{\equiv}CCu + C_6H_5COCl \xrightarrow[20\,h\ à\ 85°]{C_6H_5C{\equiv}N} C_5H_{11}C{\equiv}C{-}CO{-}C_6H_5 \quad (58\ \%).$$

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) A. M. SLADKOV et LYU UKHIN, *Russian. Chem. Rev.*, 10, 1968, p. 37.
(2) A. M. SLADKOV, LYU UKHIN et V. V. KORSHAK, *Isvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1963, p. 2213.
(3) K. GUMP, S. W. MOJE et C. E. CASTRO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6770.
(4) M. BOURGAIN et J. F. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2477.
(5) CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et J. R. JOHNSON, *Ann. Chim.*, 7, 1927, p. 34.
(6) H. O. HOUSE et W. F. FISCHER, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 3626.
(7) A. SEVIN, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1953.
(8) P. KURTZ, *Liebigs Annalen*, 658, 1962, p. 6.
(9) C. E. CASTRO, R. HAVLIN, U. K. HONWALD, A. MALTE et S. MOJE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6464.
(10) A. M. SLADKOV et I. R. GOLDIN, *Zhur. Org. Khim.*, 1967, p. 1338.

(*Laboratoire de Chimie des Organoéléments,*
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alcoylation des amines primaires aromatiques et hétérocycliques en présence d'amidure alcalin : influence de l'agent alcoylant et du solvant.* Note (*) de MM. **Jean Renault** et **Jean Berlot**, présentée par M. Henri Normant.

Lorsqu'on oppose dans NH_3, l'amino-4 quinaldine avec des quantités équimoléculaires de $LiNH_2$ et de dérivé halogéné β-insaturé, on n'obtient pas l'amine secondaire attendue mais l'amine tertiaire. L'influence du solvant (hexaméthylphosphotriamide, toluène), de l'halogénure, de l'amine et des conditions opératoires a été étudiée. On propose une interprétation de cette anomalie.

On sait que l'amino-4 quinoléine opposée à un halogénure d'alcoyle (BrC_2H_5, BrC_3H_7n) en présence d'amidure alcalin, pris en quantités équimoléculaires, conduit presque exclusivement à la monoalcoylamino-4 quinoléine attendue ([1]).

Ayant cherché à généraliser cette réaction, nous avons constaté une anomalie que nous rapportons ici, l'amine hétérocyclique étant non plus l'amino-4 quinoléine mais l'amino-4 quinaldine.

Cette dernière se comporte comme la précédente lorsqu'on fait réagir, molécule à molécule, le bromure de propyle en présence de $LiNH_2$ dans NH_3 : on isole par chromatographie sur colonne d'alumine « Merck » une petite quantité d'amine tertiaire (0,08 M) mais surtout la propylamino-4 quinaldine (0,5 M) ([2]). Avec comme solvant l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), les résultats sont du même ordre : amine secondaire (0,44 M), amine tertiaire (0,064 M).

Par opposition, lorsqu'on utilise, dans les conditions précédentes, un dérivé halogéné possédant un carbone insaturé en β, la réaction s'oriente différemment : on n'isole pas l'amine secondaire attendue mais l'amine tertiaire. Celle-ci se forme, parfois même, exclusivement. La quantité d'amine tertiaire varie avec la nature du solvant, avec la nature de l'atome d'halogène (bromure, chlorure), avec la vitesse d'addition de l'halogénure et enfin avec le nombre d'atomes de carbone séparant l'atome d'halogène de la liaison insaturée. On constate cette anomalie avec les amines primaires nucléaires hétérocycliques et aromatiques.

H. Normant et T. Cuvigny ([3]) ont déjà signalé que l'alcoylation par les composés benzylé ou allylé de molécules à carbone activé engendre énormément de dérivé dialcoylé.

Influence du solvant. — Au sein de NH_3 liquide, les bromures de benzyle ou de propargyle opposés à l'amino-4 quinaldine, en présence de $LiNH_2$ en quantités équimoléculaires, fournissent l'amine tertiaire; en général, l'amine secondaire est seulement caractérisée à l'état de traces par chromatographie sur couche mince d'alumine « Merck » G (solvant benzène-méthanol : 95-5). Toujours dans NH_3 et dans les mêmes condi-

tions, le bromure d'allyle conduit ici encore à plus de diallylamino-4 quinaldine (0,3 M) que d'allylamino-4 quinaldine (0,22 M). Dans le HMPT, le bromure de benzyle fournit 0,1 M d'amine secondaire et 0,32 M d'amine tertiaire.

Lorsqu'on utilise le toluène comme milieu réactionnel, on constate que les quantités d'amines secondaire et tertiaire obtenues avec le bromure de benzyle sont respectivement 0,32 et 0,076 M : ici donc l'amine secondaire domine.

Amine primaire.	Solvant.	Halogénure.	Amine secondaire formée mole (*).	Amine tertiaire mforée mole (*).
Amino-4 quinaldine.....	NH_3	BrC_3H_7n	0,5	0,08
	HMPT	»	0,44	0,064
	NH_3	$BrCH_2C_6H_5$	0,01	0,36
	»	» (**)	0,06	0,34
	HMPT	»	0,1	0,32
	$C_6H_5CH_3$	»	0,32	0,076
	NH_3	$ClCH_2C_6H_5$	0,12	0,24
	»	$BrCH_2CH{=}CH_2$	0,22	0,3
	»	$ClCH_2CH{=}CH_2$	0,26	0,18
	»	$BrCH_2C{\equiv}CH$	(***)	0,19
	»	$Br(CH_2)_2C_6H_5$	(***)	Néant
	»	$Br(CH_2)_3C_6H_5$	0,3	0,08
Amino-4 quinoléine.....	»	$BrCH_2C_6H_5$	0,04	0,41
$C_6H_5NH_2$..............	»	»	(***)	0,32
α-naphtylamine.........	»	»	(***)	0,29
β-naphtylamine.........	»	»	(***)	0,31

(*) Les amines sont isolées à l'état pur par chromatographie sur colonne d'alumine « Merck », sauf pour les trois derniers exemples où elles sont séparées par distillation.

(**) Addition rapide du bromure; dans les autres cas, addition lente.

(***) Amine caractérisée en faible quantité par chromatographie sur couche mince d'alumine « Merck » G (solvants : C_6H_6, CH_3OH : 95-5, pour les dérivés hétérocycliques; C_6H_6, éther de pétrole : 50-50, pour les amines aromatiques).

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ATOME D'HALOGÈNE. — Dans NH_3, nous avons remarqué que la nature de l'atome d'halogène intervient. Lorsque l'halogénure est le moins réactif (chlorure), on obtient plus d'amine secondaire qu'avec un dérivé halogéné à halogène plus réactif (bromure). Ainsi avec le chlorure de benzyle, on isole 0,12 M d'amine secondaire et 0,24 M d'amine tertiaire alors qu'avec le bromure correspondant on en obtenait respectivement 0,01 et 0,36 M. Le chlorure d'allyle engendre une quantité plus grande d'amine secondaire (0,26 M) que de composé tertiaire (0,18 M).

INFLUENCE DE LA VITESSE D'ADDITION DE L'HALOGÉNURE HYDROCARBONÉ. — Les résultats précédents sont obtenus en ajoutant, goutte à goutte, à la solution de dérivé lithié, le dérivé halogéné dilué dans son volume d'éther. Nous avons effectué l'aralcoylation du dérivé lithié de

l'amino-4 quinaldine dans NH_3 par le bromure de benzyle ajouté très rapidement. On constate que la formation d'amine secondaire passe alors de 0,01 M (addition lente) à 0,06 M (addition rapide); la quantité d'amine tertiaire reste inchangée.

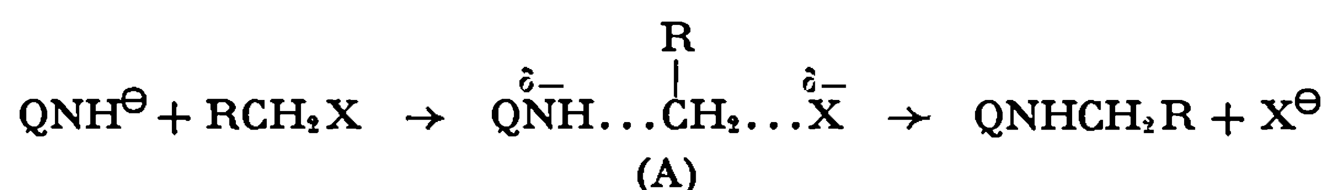
INFLUENCE DE LA DISTANCE ENTRE L'ATOME D'HALOGÈNE ET LE CARBONE INSATURÉ. — Nous avons étudié l'aralcoylation par les bromures $C_6H_5-(CH_2)_n-Br$ dans NH_3. Lorsque $n = 2$, l'amine secondaire a pu seulement être caractérisée à l'état de traces, l'amine primaire est récupérée intégralement. Le nitranion $C_{10}H_8N-NH^{\ominus}$ agit comme déshydrohalogénant avec formation de styrène. Avec $n = 3$, on isole 0,3 M de (phényl-3′ propyl) amino-4 quinaldine et 0,08 M de di (phényl-3′ propyl) amino-4 quinaldine. Une partie du bromure est déshydrohalogénée.

La formation d'amine tertiaire est ainsi d'autant plus importante que le carbone insaturé est voisin du carbone porteur de l'halogène.

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'AMINE PRIMAIRE. — L'anomalie semble générale puisque l'amino-4 quinoléine, l'aniline, les α et β-naphtylamines fournissent des résultats comparables.

ESSAI D'INTERPRÉTATION. — L'expérience effectuée avec le bromure de propyle montre que le nitranion monovalent $QNH^{\ominus}$ se forme presque exclusivement dans NH_3 ou le HMPT. On constate en outre qu'en présence d'une molécule de $LiNH_2$ par molécule d'amine hétérocyclique la solution est brun clair alors qu'elle est rouge en présence de deux molécules de $LiNH_2$.

Il semble logique d'admettre que la réaction d'alcoylation soit essentiellement du type S_N2 (4). Le nitranion $QNH^{\ominus}$ forme avec l'halogénure RCH_2X un état de transition (A) qui libère l'amine secondaire :



$$QNH^{\ominus} + RCH_2X \rightarrow \overset{\delta-}{Q\text{NH}}\ldots\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{CH_2}\ldots\overset{\delta-}{X} \rightarrow QNHCH_2R + X^{\ominus}$$

(A)

CAS OU $X = Br$. — Si l'halogénure est très réactif (cas des bromures) et est ajouté progressivement au dérivé lithié de l'amine, une faible partie du nitranion $QNH^{\ominus}$ se trouve combinée dans l'état de transition (A) (peu stable en raison de la réactivité élevée du bromure) qui libère rapidement l'amine secondaire.

Lorsque R est insaturé (C_6H_5-, $CH_2=CH-$, $HC\equiv C-$) et proche du carbone substitué par l'azote, il exerce un effet attracteur d'électrons (effet — I), ce qui rend l'atome d'hydrogène du groupement aminé secondaire plus mobile que ceux de l'amine primaire et provoque la réaction



$$\text{(B)} \qquad QNH^{\ominus} + QNHCH_2R \rightleftharpoons QNH_2 + Q\overset{\ominus}{N}CH_2R$$

La formation du nitranion secondaire est ainsi à l'origine de l'amine tertiaire.

La réaction (B) est déplacée de gauche à droite d'autant plus que le solvant est accepteur de proton. Ainsi peut-on expliquer que l'amine tertiaire se forme plus facilement dans NH_3 plus basique que le HMPT alors que dans le toluène on obtient surtout l'amine secondaire.

Si l'halogénure RCH_2Br est ajouté rapidement, l'amine secondaire se forme en quantité plus importante que dans le cas précédent, car une grande quantité de $QNH^{\ominus}$ est transformée en (A), ce qui diminue la réaction (B).

Lorsque l'atome d'halogène est X = Cl, moins réactif que le bromure correspondant, l'état de transition intermédiaire (A) est moins réactif, d'où la libération plus lente de l'amine secondaire qui intervient en moindre quantité dans l'équation (B).

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) J. Renault et J. C. Cartron, *Comptes rendus*, 262, série C, 1967, p. 1161 et *Chim. thérap.*, 1966, p. 339.

(2) Pour faciliter l'interprétation des résultats, nous avons exprimé les quantités d'amines secondaires et tertiaires en mole, rapportées à une mole d'amine primaire. Dans la pratique, nous avons opéré avec 0,05 M.

(3) H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1881.

(4) L'absence de dérivé allénique lors de la mise en jeu du bromure de propargyle permet de penser que la réaction du type SN_1 n'est pas prépondérante.

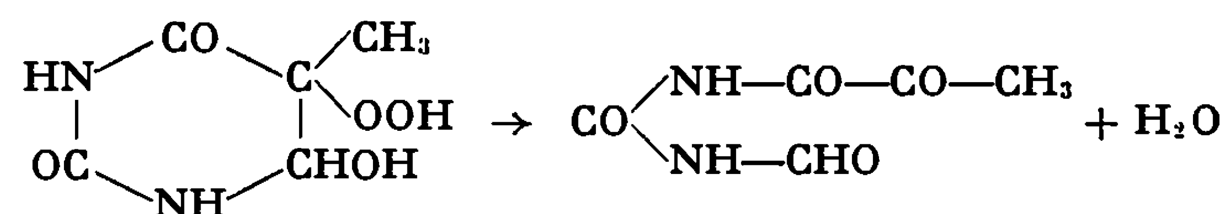
(Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Radiolyse de la thymine en solution aqueuse aérée. Caractérisation de la pyruvyl-*N *formyl-*N′ *urée.* Note (*) de M. **Robert Téoule, Jean Cadet** et **Jacques Ulrich**, transmise par M. Louis Néel.

On isole à partir des produits de radiolyse de la thymine, une substance à laquelle les études chimiques et spectroscopiques permettent d'attribuer la formule de la pyruvyl-N formyl-N′ urée. La pyruvyl-N formyl-N′ urée qui est instable en milieu aqueux conduit à l'hydroxy-5 méthyl-5 hydantoïne. Sa structure a été confirmée par synthèse en faisant agir le periodate de sodium sur la dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymine de forme *cis*.

Dans une Note précédente [1], nous avions décrit l'isolement par chromatographie sur papier « Whatman » n° 1, parmi les composés de radiolyse de la thymine, d'une substance instable en solution aqueuse, de nature inconnue et que nous avions notée Y 7. Cette substance est la pyruvyl-N formyl-N′ urée. Elle se forme en milieu aqueux aéré par irradiation d'une solution de thymine (concentration : 2.10^{-2}M) par le rayonnement émis par le ^{60}Co. Elle est l'un des précurseurs de l'hydroxy-5 méthyl-5 hydantoïne.

Ekert indique [2] la formation de la pyruvyl-N formyl-N′ urée à partir des peroxydes de thymine, en milieu acide suivant l'équation



Il avait soupçonné l'existence de cette substance mais ne l'avait jamais isolée. La présence de ce produit après radiolyse de la thymine en milieu aqueux était donc hypothétique.

J. Weiss [3] pour sa part avait supposé que cette substance devait constituer l'intermédiaire entre le cycle pyrimidique peroxydé et l'urée et ses dérivés.

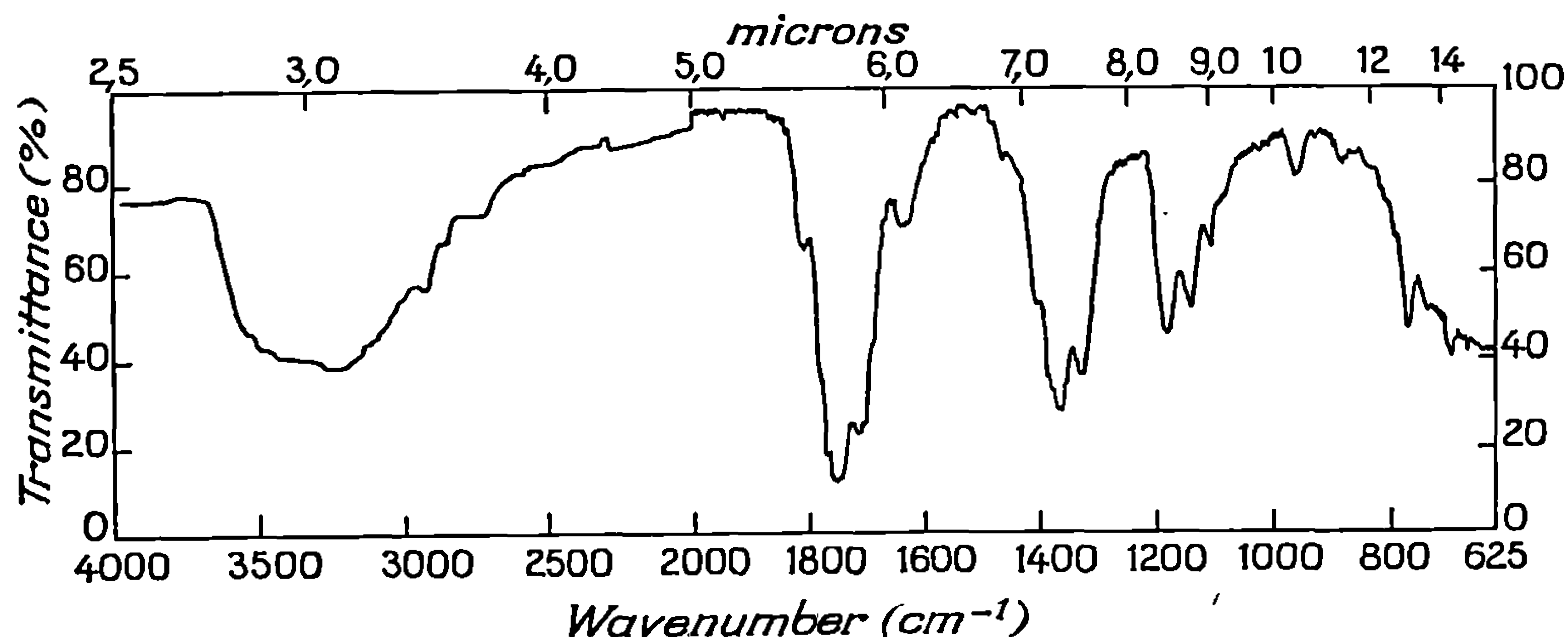
Dans un mémoire plus récent on considère la désoxyribosyl-2 pyruvyl formylurée comme un maillon très important mais toujours hypothétique de la chaîne de dégradation oxydative de la thymine [4].

A partir des peroxydes de thymine nous avons observé par décomposition en milieu aqueux à température ordinaire l'apparition de plusieurs composés : la dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymine de forme *cis* et de forme *trans*, la méthyl-5 hydroxy-5 hydantoïne, le Y 7 ou pyruvyl-N formyl-N′ urée et enfin des traces d'acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique et d'une substance inconnue Y 6 qui donne très facilement la méthyl-5 hydroxy-5 hydantoïne. L'identité de structure entre le produit Y 7 obtenu par irradiation de la thymine et le produit Y 7 de dégradation du peroxyde a été confirmée par chromatographie sur papier, sur couche mince et par microspectrométrie infrarouge.

Dans les deux cas, il s'agissait de la pyruvyl-N formyl-N' urée qui a pu être obtenue de la façon suivante :

70 ml de thymine (concentration : 2.10^{-2}M) faiblement marquée au ^{14}C (12 μCi) sont irradiés dans un flux émis par une source de ^{60}Co de $7,5.10^{6}$ rd. La solution est évaporée à sec à une température inférieure à 30°C. Le résidu est repris par du méthanol et chromatographié sur silice MN-N-HR dans le solvant acétate d'éthyle-isopropanol-eau (90:5:5).

La bande de R_f maximal (R_f 0,95) détectée par autoradiographie sur papier « Kodirex » est récupérée par du méthanol spectrographiquement pur. Le produit est chromatographié une deuxième fois dans le système



Spectre infrarouge de la pyruvyl-N formyl-N' urée.

$CHCl_3$-CH_3OH-H_2O (4 : 2 : 1) sur silice « MN-N-HR » (R_f 0,58). On élue la bande d'intensité maximale par du méthanol pur.

Nous proposons la formule de pyruvyl-N formyl-N' urée pour le composé Y 7 ainsi recueilli à partir des considérations et des faits expérimentaux suivants :

Le spectre R. M. N. enregistré à l'aide d'un appareil « Varian » A 60 (60 Mc) dans le méthanol deutérié (référence interne T. M. S.) révèle la présence de deux protons non couplés donnant des pics de déplacements chimiques similaires, respectivement, à celui d'un groupement méthyle contigu à un carbonyle (110 Hz) et à celui du proton HCO du formamide (542 Hz). Les intensités sont exactement dans le rapport 3/1.

Le spectre infrarouge indique la présence de plusieurs groupements cétoniques mais le doublet caractéristique des amides primaires (ν_{sym} et ν_{asym}) à 3 200 et 3 400 cm^{-1} est absent (*fig.*).

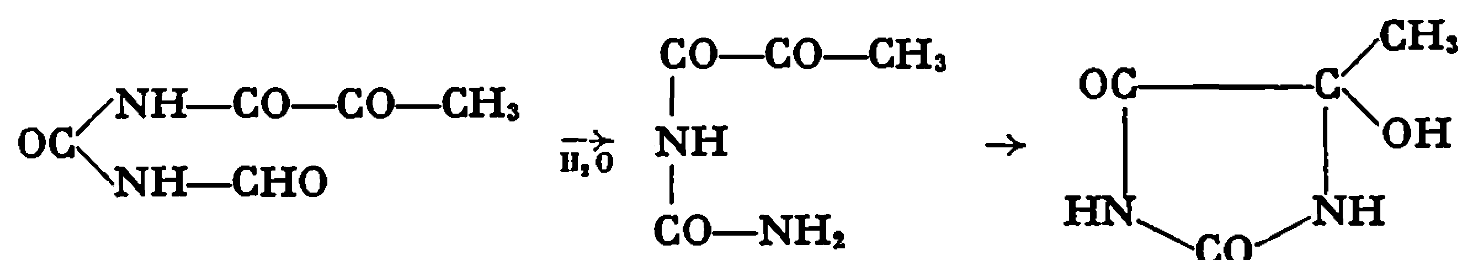
La substance accuse un léger maximum d'absorption électronique au voisinage de 226 nm qui se traduit dans le tracé de la courbe par un palier.

L'étude du mode de fragmentation par impact électronique apporte une confirmation complète à l'hypothèse de structure. Le pic molécu-

laire $C_5H_6N_2O_4^{+\cdot}$ ($m/e = 158$) est important et la protonation relativement faible. La première rupture correspond à la perte d'une molécule de CO et conduit à l'ion $C_4H_6N_2O_3^{+\cdot}$ ($m/e = 130$).

Il existe une seconde fragmentation de l'ion moléculaire qui par élimination de HNCO donne l'ion 115 $C_4H_5NO_3^{+\cdot}$. Il faut encore noter la présence des ions $m/e = 87$ et $m/e = 102$ de formule brute $C_3H_5NO_2^{+\cdot}$ et $C_3H_6N_2O_2^{+\cdot}$ qui proviennent de l'ion $m/e = 130$ par départ respectif de HNCO et de CO. Notons que la deutération de la molécule confirme que le pic $m/e = 43$ est dû principalement à CH_3CO^+.

Compte tenu que la substance Y 7 dérive du peroxyde de thymine et conduit à l'hydroxy-5 méthyl-5 hydantoïne et des données spectrales qui précèdent, l'hypothèse de structure la plus simple est celle de la pyruvyl-N formyl-N' urée; on doit avoir le schéma de cyclisation suivant :



On observe que le produit Y 7 est beaucoup plus stable à l'état sec.

La structure a été confirmée par synthèse : 5 mg de dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymine ^{14}C-2 de forme *cis*, faiblement marquée sont dissous dans 10 ml d'une solution aqueuse de méta-periodate de sodium 0,2 M. Après agitation constante pendant 1 h à température ordinaire, le mélange est évaporé à sec à l'évaporateur rotatif sous un vide de 0,2 mm. Le résidu est repris par 2 ml de méthanol et centrifugé. Le surnageant est rechromatographié dans le système $CHCl_3$-CH_3OH-H_2O (4 : 2 : 1) et on obtient en excellent rendement la pyruvyl-N formyl-N' urée.

En conclusion, la présence de la pyruvyl-N formyl-N' urée parmi les produits de radiolyse de la thymine en milieu aqueux aéré qui avait été envisagée comme intermédiaire pour expliquer le mécanisme d'ouverture du cycle pyrimidique a été vérifiée expérimentalement. La connaissance de la structure et de la filiation de cet uréide permet de préciser le mode de formation de l'hydroxy-5 méthyl-5 hydantoïne ([5]).

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) R. Téoule et J. Cadet, *Comptes rendus*, 268, série D, 1969, p. 2501.

(2) B. Ekert, *Radiobiologie appliquée*, I, Gauthier-Villars, Paris, p. 307.

(3) J. Weiss, *Action chimique et biologique des radiations*, Collection dirigée par M. Haïssinsky, 4e série, Masson et Cie, Paris, 1958, p. 44.

(4) P. Howgate, A. S. Jones et J. R. Tittensor, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 275.

(5) Mlle Pouchot, Mme Georges et Mme Voituriez ont apporté leur collaboration technique à ce travail.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
Laboratoire de Radiobiologie,
CEDEX-85,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relations entre les coordonnées du point triple, l'énergie de cohésion et la variation d'énergie interne lors de la transition solide-vapeur.* Note (*) de M. **Jean Elston**, présentée par M. Georges Chaudron.

Soit l'équilibre au point triple (p_{tr}, $T_{tr} \approx T_f$) d'un solide homoatomique avec le liquide et la vapeur [(1), (2)]. En écrivant l'égalité des potentiels chimiques respectifs de la vapeur considérée comme un gaz parfait monoatomique et du solide (modèle d'Einstein), il est possible de définir le coefficient de fusibilité correspondant par la relation $\Delta_s S'_0 = \Delta_s H_0 / T_{tr}$ et de calculer sa valeur à l'aide de l'équation

$$(1) \qquad \Delta_s S'_0 = 2,30\, R\left(\frac{3}{2}\log M - \frac{1}{2}\log T_{tr} - \log p_{tr} + 3\log \Theta_E - 1,81\right) + S_e.$$

Dans ces expressions, Θ_E est la température d'Einstein, M la masse atomique du solide homoatomique considéré ; S_e, contribution électronique à l'entropie de l'élément, s'exprime

$$S_e = R \ln Q_e + RT \frac{d \ln Q_e}{dT},$$

Q_e, somme des états électroniques. $\Delta_s H_0$ est l'enthalpie de sublimation à $0^\circ K$; cette fonction est égale au signe près à l'énergie de cohésion E_c du solide.

Lindemann (3) a établi la relation

$$\Theta_D = \text{Cte}\left(\frac{T_f}{M}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{V_A}\right)^{\frac{1}{3}}$$

entre la température de fusion T_f et la température de Debye Θ_D, V_A étant le volume atomique en centimètres cubes par atome-gramme.

Nous avons évalué cette constante pour un grand nombre de solides. L'équation (1) peut alors s'écrire, en adoptant selon (4) la relation $\Theta_E = 0,71\, \Theta_D$:

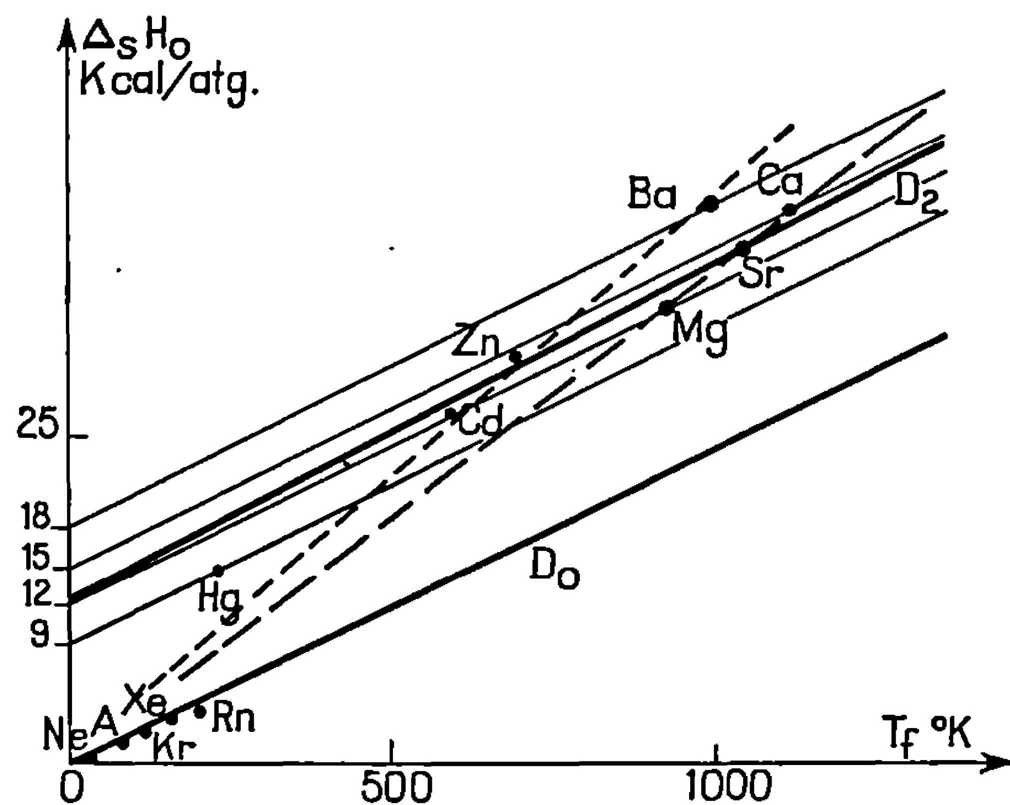
$$(2) \qquad \Delta_s S'_0 = 4,57\,(\log T_{tr} - \log p_{tr} - \log V_A + 4,15) + S_e.$$

De plus, la thermodynamique nous apprend que la variation d'enthalpie libre vaut $\Delta_s G^0_{tr} = - R . T_{tr} \ln p_{tr}$; l'équation (1) devient donc

$$(3) \qquad \Delta_s S''_{tr} = \Delta_s S'_0 - \frac{\Delta_s G^{\circ}_{tr}}{T_{tr}} = \frac{\Delta_s H_0 - \Delta_s G^{\circ}_r}{T_{tr}}.$$

Or nous avons trouvé antérieurement [(1), (2)] que sur le diagramme représentant $\Delta_s H_0 [-E_c$ dans le cas des composés (5)] en fonction de la température de fusion, les points représentatifs de chaque solide se disposaient au voisinage de familles de droites D sensiblement parallèles.

L'ordonnée à l'origine de ces différentes droites prend certaines valeurs particulières de l'ordre : 0, 9, 13, 52, 65 et 78 kcal/at.g (2). Ces résultats sont plausibles du fait que le produit $T_{tr} \ln p_{tr}$ reste à peu près constant dans le cas de solides s'apparentant par la configuration électronique de leurs atomes constitutifs.



Nous pouvons alors imaginer pour chacune de ces familles de solides des « éléments fictifs » dont les coordonnées du point triple seraient respectivement : 0°K et une pression p_0 correspondant aux valeurs de $\Delta_s G_0^\circ$. Il est important de remarquer qu'au voisinage de 0°K, le produit $T_{tr} \Delta_s S''_{tr}$ égal à 4,57. $[T_{tr} \log T_{tr} + T_{tr}(4,15 - V_A)]$ tend vers zéro (en négligeant S_e).

Ainsi $\Delta_s G_{tr}^\circ$ tend vers une valeur discrète $(\Delta_s G_0^\circ)_D$ caractéristique de chaque famille d'éléments. A 0°K $(\Delta_s G_0^\circ)_D$ est égal à $\Delta_s H_0$ et ces deux fonctions prennent alors la valeur de l'énergie interne $U_{(g)} - U_{(s)}$ puisque le produit $p_0 V_{(g)}$ devient nul. Par ailleurs, la pente $\Delta_s S''_{tr}$ conserve une valeur de l'ordre de la limite $\Delta_s S''_0$ que nous prenons égale à $\Delta_s H''_0 / T_{tr}$; $\Delta_s H''_0 = \Delta_s H_0 - \Delta_s G_0^\circ$.

D'autre part, l'équation (2) permet d'établir la relation (4) entre les points d'une droite D passant par l'origine et de pente $\Delta_s S'_0$:

$$(4) \qquad p_{tr} V_A K = R.T_{tr}, \qquad \text{avec} \quad \log \frac{K}{R} = \frac{\Delta_s S'_0}{4,57} - 4,15 - \frac{S_e}{4,57}.$$

Sur la figure, les valeurs expérimentales correspondant aux solides formés d'atomes de gaz rares se traduisent par des points se plaçant sur la droite D_0 passant par l'origine de pente $\Delta_s S'_0$ égale à 24,0 cal/at-g.°K.

Cette pente, à la contribution de l'énergie au point zéro près, est en accord avec la valeur de 22 cal/at-g. °K tirée de l'équation (2) en exprimant V_A à l'aide de la relation $V_A = (a.10^{-8}).6{,}02.10^{23}$ où a est le paramètre cristallin en centimètres.

Pour cette catégorie de solides nous trouvons ainsi, que la constante K de l'équation (4) est égale à 10. La tension de vapeur est alors de l'ordre de 1 atm.

Pour les gaz rares le schéma (5) est bien représentatif du phénomène de sublimation :



$$(5) \qquad M^{\circ}_{(s)} \underset{}{\overset{\Delta_s H'_0}{\rightleftharpoons}} M^{\circ}_{(g)},$$

M^{o} correspond à la configuration électronique de l'atome libre; elle se conserve ici dans le solide.

Examinons maintenant le cas des solides formés d'atomes « quasi-gaz rares ». Nous trouvons les points Cd, Zn, Mg, Sr et Ca à proximité de la droite D_2 de pente très voisine de celle de D_0 mais ayant une ordonnée à l'origine égale à 12 kcal/at-g. Ainsi pour chaque point M avons-nous la relation suivante entre les pentes :

$$(6) \qquad (\Delta_s S'_0)_{D_0} \approx (\Delta_s S''_0)_{D_2} = (\Delta_s S'_0)_M - \frac{12\,000}{(T_{tr})_M}.$$

La tension de vapeur au point triple de chaque élément M est calculable selon

$$(7) \qquad (\log p_{tr})_M = - \frac{12\,000}{4{,}57\,(T_{tr})_M}.$$

Remarquons que Hg et Ba se trouvent aussi sur des droites parallèles à D_0 avec comme ordonnée à l'origine 9 et 18 kcal/at-g. Ces valeurs permettent de calculer respectivement avec une bonne précision les tensions de vapeur de Hg et Ba suivant une équation équivalente à (7). Le processus de sublimation de ces solides s'effectue en deux stades :



$$(8) \qquad M^{*}_{(s)} \overset{\Delta G^{\circ}_0}{\rightleftharpoons} M^{\circ}_{(s)} \overset{\Delta_s H''_0}{\rightleftharpoons} M^{\circ}_{(g)}.$$

Dans ce schéma M^{o} correspond à l'atome « quasi-gaz rare » avec sa configuration électronique fondamentale, comme dans le cas précédent (5). M^{*} représente l'atome activé [6] avec sa structure électronique existant dans le solide. $M^{\circ}_{(s)}$ figure un état condensé analogue à un solide de Van der Waals dont le volume atomique et la tension de vapeur au point triple pourraient être en principe déterminés.

En conclusion, cette analyse met en évidence une intéressante relation entre les coordonnées du point triple et le volume atomique : $p_{tr} V_A K = R.T_{tr}$ avec $\ln K/R = (\Delta_s H_0/R.T_{tr}) - 9{,}55 - (S_e/R)$. Par exemple, la valeur de K est respectivement de 10 pour les gaz rares et de $2{,}5.10^4$ pour Mg, Ca et Sr.

De plus, la tension de vapeur paraît être une manifestation cinétique de la variation de l'énergie interne de l'atome, lors de la transition solide-vapeur, accompagnant la libération d'atomes à partir d'une phase condensée de type Van der Waals.

Les coordonnées du point triple peuvent encore être évaluées à l'aide des relations

$$T_{tr} = \frac{\Delta_s H_0 - \Delta_s G_0^{\bullet}}{\Delta_s S_0''} \quad \text{et} \quad \ln p_{tr} = - \frac{\Delta_s G_0^{\bullet}}{R.T_{tr}},$$

où $(\Delta_s G_0^{\bullet})$ peut prendre les valeurs suivantes : 0 pour les gaz rares; 9, 12, 15, 18 kcal/at.g dans le cas des quasi-gaz rares. $\Delta_s S_0''$ est de l'ordre de grandeur du coefficient de fusibilité des solides dont les liaisons sont de type Van der Waals.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) J. Elston, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 61.
(2) J. Elston, *Discussion sur le caractère réfractaire des solides* [5e *Conférence internationale « Science of Ceramics »*, Ronneby Brunn (Suède), 20-24 avril 1969].
(3) F. A. Lindemann, *Physik Z.*, 11, 1910, p. 609.
(4) E. A. Guggenheim, *Thermodynamique*, Dunod, Paris, 1965, p. 131.
(5) J. Elston, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 461.
(6) L. Brewer, *Science*, 161, juillet 1968, p. 115.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
C. E. N.-G, *Service de Physique du Solide*
et de Résonance magnétique,
CEDEX 85,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesures d'effet Hall dans des solutions diluées d'acide chlorhydrique.* Note (*) de MM. **Paul Gérard, Christian Longevialle, Maurice Meton**, Mme **Geneviève Morand** et M. **Michel Pich**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans deux Notes précédentes, nous avons indiqué les critères auxquels doit obéir le dispositif expérimental conçu pour mesurer la tension de Hall dans les solutions électrolytiques ([1]), puis nous avons décrit la chaîne de mesures ([2]). L'étape suivante se rapporte à la réalisation de la cellule. De forme parallélépipédique, elle doit être très mince puisque la tension mesurée varie en fonction de l'inverse de l'épaisseur, sa longueur doit être environ égale à 5 fois sa largeur pour éviter les effets de bout.

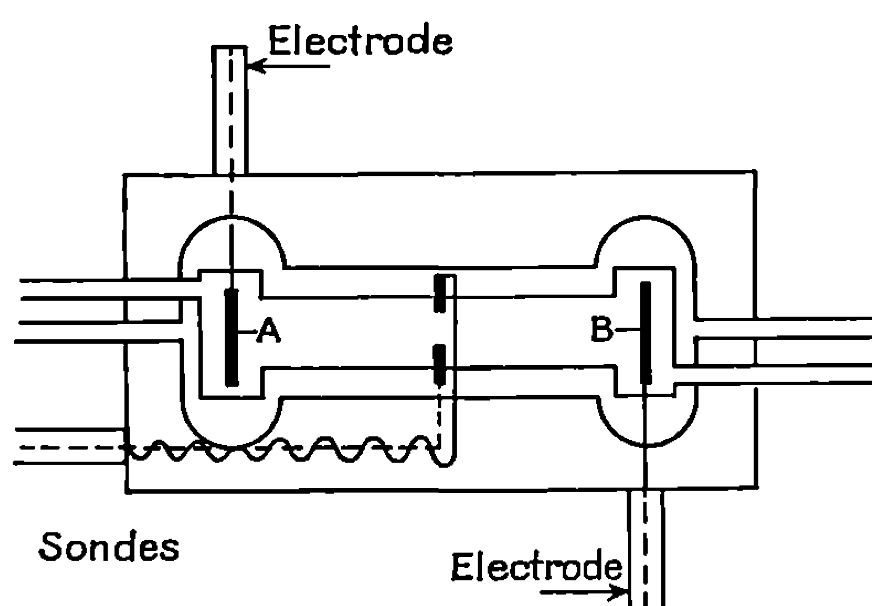


Fig. 1.

Quant aux sondes de Hall, elles doivent être aussi bien alignées que possible. Le matériau que nous avons été amenés à utiliser pour sa réalisation est l'araldite qui présente l'avantage de pouvoir être usiné avec une grande précision, de sorte que l'épaisseur peut être très homogène dans toute la cuve ([3]).

Le schéma d'une cellule est indiqué sur la figure 1. Sa longueur est de 7 cm, sa largeur 1 cm et son épaisseur de 0,060 ± 0,004 cm. Les électrodes A et B sont des plaques de platine poli, leur surface est supérieure à celle du petit côté du parallélépipède, leur face arrière et les tranches sont isolées par une couche d'araldite. Les sondes de Hall sont en fil de platine poli, ayant un diamètre de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre, elles plongent dans la cuve sur une longueur de 0,5 mm, seule la section droite des fils est dénudée. Leur centrage mécanique a été réalisé avec le plus grand soin possible, les corrections de non alignement sont effectuées, ainsi que nous l'avons indiqué ([2]) par un dispositif de compensation. Le remplissage de la cuve s'effectue par les deux réservoirs latéraux dans lesquels se trouvent les électrodes de commande.

La mesure est pratiquement instantanée puisqu'elle se fait en 30 s environ, durée qui représente le temps de réponse de la partie du circuit relative à l'extraction du signal de Hall au milieu du bruit de fond.

La température ambiante est 20,5 ± 0°,2. Le calcul de l'échauffement de la cellule par courants de Foucault et par effet Joule montre que la puissance dissipée par courants de Foucault est négligeable (de l'ordre de 10^{-8} W pour la cellule considérée) tandis que la puissance dissipée

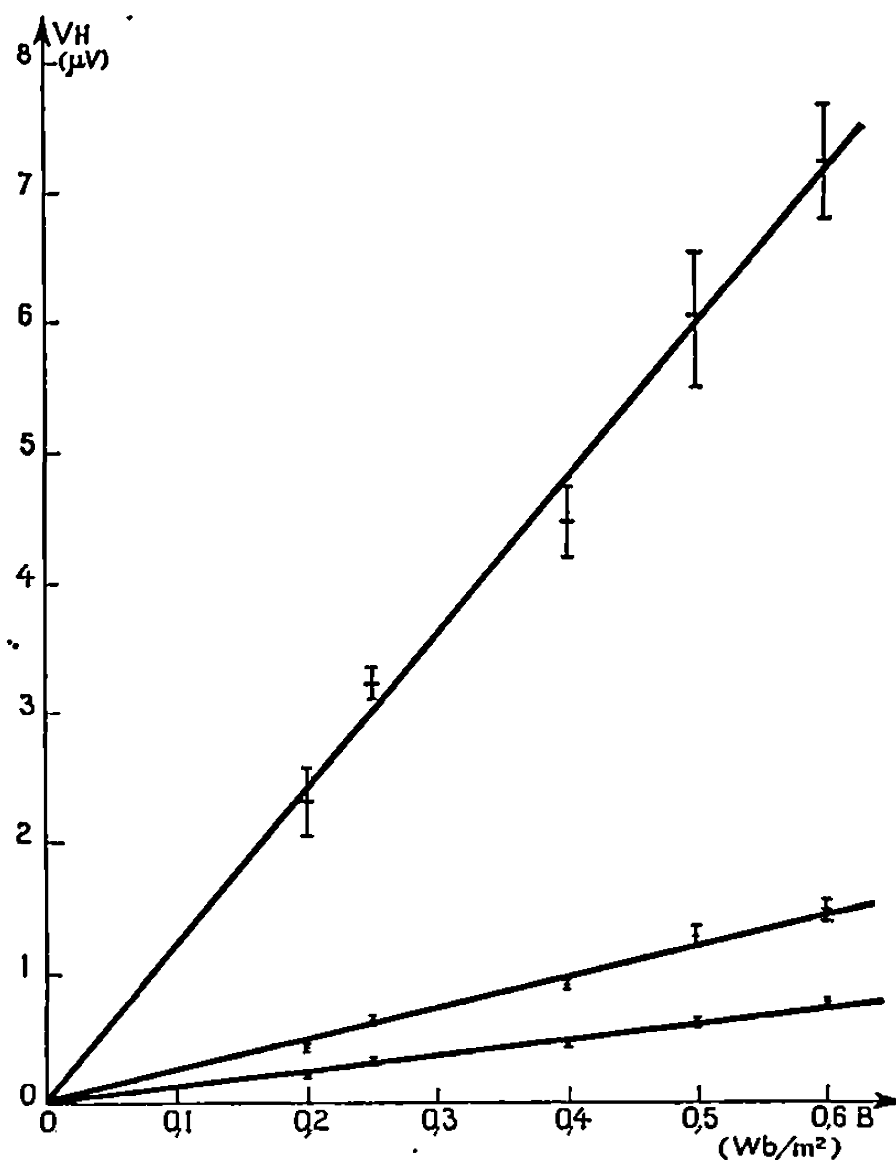


Fig. 2.

par effet Joule (2.10^{-2} W) peut être absorbée par l'araldite, les sondes et amenées de courant. Remarquons que les pièces polaires ne subissent pratiquement aucun échauffement au cours des mesures. Les solutions utilisées pour ces *premières* mesures sont des solutions de HCl, 1/100, 5/1000 et 1/1000 équiv/l. Elles sont préparées avec toutes les précautions nécessaires.

Les courbes représentées sur les figures 2 et 3 donnent les valeurs de la tension de Hall V_H et du coefficient de Hall R_H pour une intensité donnée constante (1 mA) en fonction de l'induction magnétique. Chaque barre d'erreur correspond à l'écart quadratique moyen calculé sur une dizaine de mesures.

Sachant que $R_H = V_H d/I.B$ (R_H est exprimé en $m^3.A^{-1}.s^{-1}$, d en mètres, I en ampères et B en webers par mètre carré), l'erreur relative commise sur R_H est

$$(1) \qquad \frac{\Delta R_H}{R_H} = \frac{\Delta V_H}{V_H} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta B}{B}.$$

Les erreurs relatives sur V_H et I sont de deux natures : erreur relative de lecture 2/100 et erreur relative d'étalonnage 2/100 pour V_H, l'erreur d'étalonnage est négligeable devant l'erreur de lecture 1/100 pour I. L'erreur relative sur B est inférieure à 1/100 et celle sur l'épaisseur $\Delta d/d = 4/60$, de sorte que $\Delta R_H/R_H \sim 13/100$ pour une concentration donnée.

L'examen des figures 2 et 3 montre la linéarité de la tension de Hall en fonction de l'induction magnétique, d'une part (*fig.* 2) et la constance

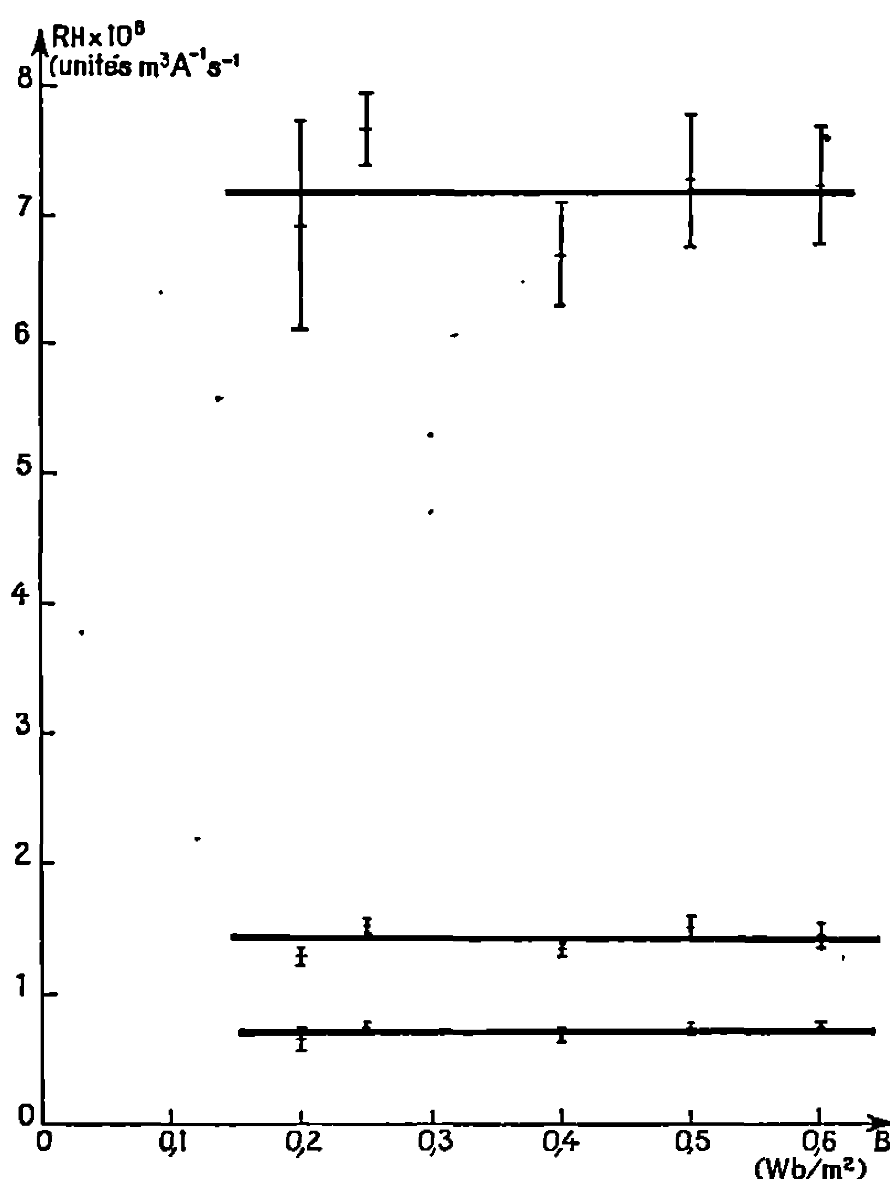


Fig. 3.

du coefficient de Hall pour une concentration donnée, d'autre part (*fig.* 3). Les écarts quadratiques moyens relatifs à l'ensemble des mesures pour chacun des points conduisent à des erreurs relatives compatibles avec (1). Lorsqu'il s'agit de comparer la valeur expérimentale de R_H à sa valeur théorique, l'examen de l'ordre de grandeur dee erreurs relatives qui contribuent à $\Delta R_H/R_H$, montre que l'erreur relative la plus importante est celle due à la mesure de *d*. Les difficultés rencontrées au cours de la réalisation de la cellule que nous avons utilisée, aussi parallélépipédique que possible, avec une épaisseur *d* de l'ordre de grandeur de 0,06 cm, furent nombreuses; nous ne les examinerons pas ici. De nouveaux prototypes de cellules sont en cours de fabrication et d'essai. Elles sont en araldite, et il paraît possible de réduire, par un usinage approprié, l'erreur relative sur *d*. Des perfectionnements en cours de réalisation dans la chaîne de mesure permettront aussi de réduire les erreurs relatives sur B, I et V_H.

Sans devoir attendre ces perfectionnements, les valeurs expérimentales de R_H que nous avons déjà obtenues permettent de constater qu'elles ont bien l'ordre de grandeur auquel conduit la relation fondamentale

$$R_H = \frac{1}{nez_i} \frac{|\mu_1| - |\mu_2|}{|\mu_1| + |\mu_2|}. \qquad (2)$$

Rappelons les définitions de la mobilité. On peut la définir, soit comme la vitesse moyenne μ prise par le porteur sous l'action de l'unité de champ $v = \mu E$, soit comme la vitesse moyenne μ prise par le porteur sans l'action de l'unité de force ($\bar{v} = \mu' zeE$; $\mu = \mu' ze$). La mobilité μ_1 de l'ion positif est positive, celle μ_2 de l'ion négatif est négative tandis que la mobilité μ' est toujours positive.

Cet accord montre donc, pour la première fois, et malgré la petitesse de l'ordre de grandeur prévu, qu'il est réellement possible de mesurer directement et de manière reproductible, l'effet Hall dans les solutions électrolytiques.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) *Comptes rendus*, 268, 1969, p. 888.
(2) *Comptes rendus*, 268, 1969, p. 1009.
(3) Picard, *Thèse*, Paris, 1965.

(*Laboratoire de Physique générale*,
Tour 12,
9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enthalpies d'ionisation à basse température dans les mélanges d'eau et de méthanol.* Note (*) de MM. **Gaston Hui Bon Hoa**, **René Gaboriaud** et **Pierre Douzou**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination des pK_a de plusieurs acides à diverses températures comprises entre +60 et —50°C dans un mélange eau-méthanol permet d'établir une échelle de pH à chaque température dans le solvant mixte considéré. A basse température (t < 0°C) les enthalpies d'ionisation sont indépendantes de T.

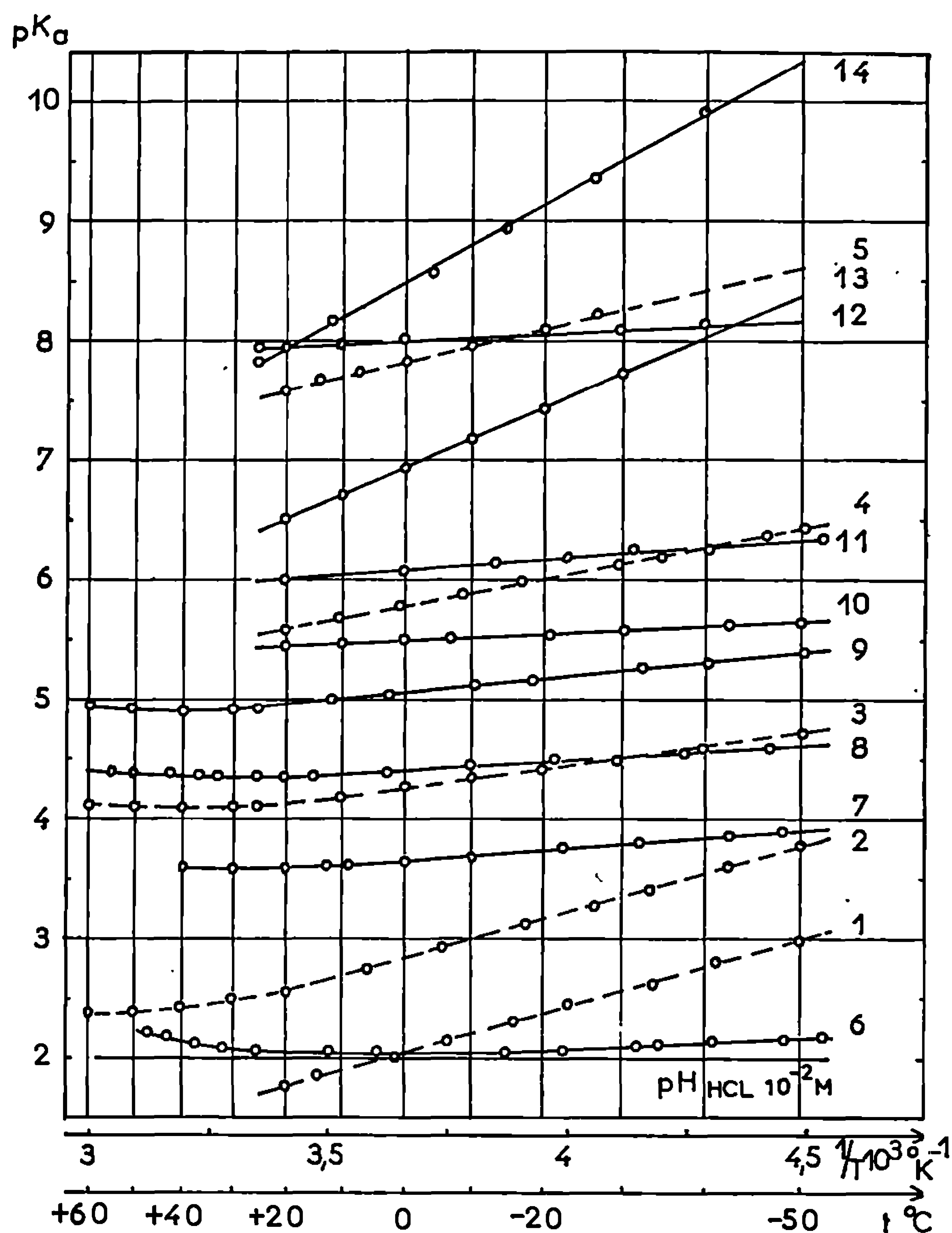
Lorsqu'on refroidit un mélange eau-méthanol jusqu'au voisinage de sa température de congélation, ses propriétés physico-chimiques varient considérablement. Les études déjà effectuées [([3]) à ([5])] montrent que le refroidissement permet de modifier l'activité protonique du milieu sans qu'il soit nécessaire de changer la nature des solutions tamponnées qui sont utilisées pour fixer cette activité. L'environnement des particules en solution ne varie que très faiblement lorsqu'on utilise cette technique pour modifier l'acidité du milieu, ce qui facilite de nombreuses études biologiques.

L'interprétation de ces dernières pourrait être effectuée simplement si l'on disposait d'une échelle de pH indépendante de la température mais il n'existe actuellement aucune donnée qui permette de calculer les variations du potentiel chimique standard du proton solvaté quand T varie. L'égalité de définition

$$pH_T = -\log a_T(H^+) = \frac{1}{2,3\,RT}[\mu_T^0(H^+) - \mu_T(H^+)]$$

implique l'existence d'une échelle de pH pour chaque température et pour chaque solvant (ou mélange de solvants). Sur la figure, nous avons reporté le pK_a de plusieurs acides en fonction de l'inverse de la température absolue. Dans la mesure où le pH d'une solution tampon constituée par un mélange équimolaire d'un acide et de son sel peut être assimilé au pK_a de cet acide, le graphe précédent peut être considéré comme résultant de la juxtaposition des échelles de pH relatives à chaque température si l'on convient de placer les origines de ces échelles sur un même niveau. Cette convention est analogue à celle qui a été fréquemment retenue pour représenter les variations d'acidité qui interviennent dans une succession continue de mélanges de solvants. Cependant les valeurs de pH ainsi obtenues à deux températures différentes ne peuvent être comparées directement. Pour effectuer nos mesures, nous avons eu recours à une méthode indirecte, analogue à celle qui est utilisée pour établir les fonctions d'acidité (fonctions H_0 ou H_- de Hammett), en partant de

l'acide chlorhydrique en solution 10^{-2} M, dont on peut raisonnablement penser qu'il est complètement dissocié à toutes températures. L'étude spectrophotométrique d'une base faible I utilisée comme indicateur en présence de HCl 10^{-2} M montre l'apparition progressive de la forme



Variation des constantes d'acidité en fonction de la température dans le mélange à 44,3 % de méthanol. La numérotation correspond à celle du tableau.

protonée IH^+ lorsque la température décroît. Le taux d'ionisation : $r = |IH^+|/|I|$ se déduit facilement de la mesure des densités optiques et on obtient le $pK_a(IH^+)$ de l'indicateur à chaque température par

$$pK_a = \log r + pH.$$

La détermination de r dans un mélange tampon d'acidité plus faible (acide oxalique-oxalate 10^{-2} M par exemple) permet d'atteindre le pH de la solution tamponnée et d'en déduire le pK_a de l'acide faible qui a servi à la préparer. Cette solution permet ensuite d'étudier un autre indi-

TABLEAU.

Valeurs obtenues dans le mélange $H_2O—CH_3OH$ *à* 44,3 % *de méthanol.*
Unités : (*a*) kcal.mole^{-1}; (*b*) cal.degr^{-1}.mole^{-1}.

	N°	pK_a (+ 20 °C).	pK_a (— 50 °C).	ΔH_i^0 (a). (de 0 à — 50 °C).	ΔS_i^0 (b). (de 0 à — 50 °C).
Indicateurs.					
Ion nitro-3 anilinium	1	1,76	3,06	5	8,5
Ion N-N diméthylparaphényl-azo-anilinium	2	2,55	3,80	5,3	6,4
Dinitro-2.6 phénol	3	4,13	4,72	2,5	—10,2
Dinitro-2.5 phénol	4	5,57	6,38	3,3	—14,4
Nitro-4 phénol	5	7,58	8,6	4,3	—20,0
Acides utilisés pour réaliser des solutions tamponnées.					
Acide oxalique (I)	6	2,03	2,16	1,13	— 5,8
» chloroacétique	7	3,59	3,89	1,3	—12,0
» mandélique	8	4,32	4,62	1	—16,7
» succinique (I)	9	4,95 [1]	5,38	1,89	—16,1
» acétique	10	5,45	5,67	0,95	—21,7
» amino-4 benzoïque	11	6	6,31	1,3	—23,0
» phosphorique (II)	12	7,93	8,16	0,94	—33,2
Ion triméthylpyridinium	13	6,49	8,37	8	— 2,5
Ion tris (hydroxyméthyl) méthyl-aminium	14	7,94	10,36	10,3	— 1,1

cateur de pK_a plus élevé et l'ensemble des mesures peut être effectué de proche en proche en alternant indicateurs et solutions tamponnées. De plus, l'emploi de mélanges tampons réalisés à partir d'un même acide faible utilisé à des taux de neutralisation différents (1/4, 1/2 et 3/4 en général) et de plusieurs indicateurs de pK_a voisins permet de procéder aux recoupements indispensables pour éviter que les incertitudes ne s'accumulent au cours des déterminations successives. En effectuant une vérification de ce type, nous avons constaté que la dissociation de l'acide trichloracétique est totale jusqu'à — 50°C dans les milieux étudiés. Divers solvants mixtes ont été utilisés et les résultats rapportés dans cette Note sont relatifs au mélange eau-méthanol contenant 44,3 % en masse d'alcool. Les acides faibles étudiés présentent, comme en milieu aqueux, un maximum d'acidité pour une température T_m généralement comprise entre + 20 et + 50°C (*fig.*). Par contre, dans le domaine des basses températures (entre 0 et — 50°C) les courbes : $pK_a = f(1/T)$ sont parfaitement linéaires ce qui implique que, *dans ces conditions, l'enthalpie standard d'ionisation* ΔH_i^0 *de ces acides est constante et indépendante de la température.* La comparaison des grandeurs thermodynamiques d'ionisation pour une série de dérivés homologues s'avère extrêmement difficile lorsque ces grandeurs sont mesurées à + 25°C [2]. En effet, ΔH_i^0 varie très rapidement au voisinage du maximum d'ionisation et T_m prend des

valeurs différentes selon l'acide considéré. A basse température, au contraire, ces comparaisons peuvent être effectuées directement. Nous avons rapporté dans le tableau les valeurs de ΔH_i^0 et ΔS_i^0 qui correspondent à la partie linéaire des courbes. On constate que l'enthalpie d'ionisation des acides carboxyliques R.COOH reste voisine de 1 kcal-mole^{-1} et dépend assez peu de la nature du radical R. Dans le cas des ions RNH_3^+, au contraire, ΔH_i^0 augmente rapidement quand la force de l'acide décroît. La nature du radical R intervient donc d'une manière très différente sur l'acidité de ces deux familles de composés : l'effet des substituants porte principalement sur l'entropie d'ionisation dans le cas des acides carboxyliques et sur l'enthalpie d'ionisation dans le cas des ions aminium.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) C. L. de Ligny, P. F. M. Luyckx, M. Rehbach et A. A. Wienecke, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 699.

(2) L. Avedikian, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2570 et 1967, p. 254.

(3) G. Hui Bon Hoa, P. Douzou et A. M. Michelson, *Biochim. Biophys. Acta*, 182, 1969, p. 334.

(4) R. Banerjee, P. Douzou et A. Lombard, *Nature*, 23, 1968, p. 217.

(5) T. Shiga, M. Layani et P. Douzou, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 49, n° 5, 1967, p. 507.

(G.H.B.H. et P.D. : *Institut de Biologie physico-chimique, Service de Biospectroscopie, 13, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e*;
R.G. : *Laboratoire Chimie IV, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse rotationnelle des bandes 0,5 et 0,6 du système 5/2 — $X^2\Pi_{3/2}$ de* NSe. Note (*) de Mlle **Marie-Paule Bassez**, M. **Bernard Vidal**, Mlle **Odile Dessaux** et M. **Pierre Goudmand**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une analyse rotationnelle des bandes 0,5 et 0,6 du système 5/2 — $X^2\Pi_{3/2}$ de NSe est présentée. On a déterminé les constantes relatives aux deux états : $B'_e = 0{,}089\ \text{cm}^{-1}$; $B''_e = 0{,}519\ \text{cm}^{-1}$; $\alpha''_e = 0{,}014$ et $r''_e = 1{,}62$ Å.

Introduction. — L'émission du système 5/2 — $X^2\Pi_{3/2}$ de NSe a déjà été signalée par deux d'entre nous (O. D. et P. G.) (1). L'objet de cette Note est une étude préliminaire de la structure rotationnelle des bandes 0,5 et 0,6 de ce système en vue de déterminer les constantes rotationnelles relatives aux deux états.

L'appareillage utilisé a déjà été décrit précédemment (1). Les enregistrements sont effectués sur plaques Kodak 103 *a* 0 à l'aide d'un spectrographe « Jarrell-Ash Czerny Turner » équipé d'un réseau plan de 1 180 traits/mm travaillant dans le deuxième ordre et donnant une dispersion de 4 Å/mm.

Résultats expérimentaux. — Dans les tableaux I et II sont groupés les longueurs d'onde et nombres d'onde dans le vide des principales raies observées.

Tableau I.

$\nu = 21\,892{,}49 + 0{,}5313\,m - 0{,}3530\,m^2$: Bande 0,5 du système 5/2 — $X^2\Pi_{3/2}$.

	R.			P.		
J.	λ_{obs} (Å).	$\nu_{obs.\ vide}$ (cm⁻¹).	$\nu_{corrigé}$ (cm⁻¹).	$\lambda_{obs.}$ (Å).	$\nu_{obs.\ vide}$ (cm⁻¹).	$\nu_{corrigé}$ (cm⁻¹).
0,5...	–	–	21 892,49	–	–	21 892,14
1,5...	–	–	891,61	–	–	890,90
2,5...	–	–	890,03	–	–	888,96
3,5...	–	–	887,73	–	–	886,31
4,5...	–	–	884,73	–	–	882,95
5,5...	–	–	881,03	–	–	878,89
6,5...	–	–	876,62	–	–	874,12
7,5...	–	–	871,50	–	–	868,65
8,5...	–	–	865,58	–	–	862,47
9,5...	–	–	859,15	4 574,22	21 855,53	855,58
10,5...	4 574,95	21 852,04	851,91	75,81	847,93	847,99
11,5...	76,63	844,02	843,97	77,58	839,48	839,69
12,5...	78,44	835,38	834,32	79,39	830,85	830,69
13,5...	80,37	826,18	825,97	81,41	821,23	820,98
14,5...	82,47	816,18	815,91	83,66	810,42	810,56
15,5...	84,79	805,14	805,14	85,99	799,43	799,44
16,5...	87,21	793,64	793,67	88,45	787,75	787,61
17,5...	89,82	781,24	781,49	91,10	775,17	775,07
18,5...	92,49	768,58	768,60			

TABLEAU II.

$\nu = 20\,970{,}67 + 0{,}5178\,m - 0{,}5394\,m^2$: Bande 0,6 du système $5/2 - X^2\Pi_{3/2}$.

	R.			P.		
J.	λ_{obs} (Å).	$\nu_{obs.\ vide}$ (cm^{-1}).	$\nu_{corrigé}$ (cm^{-1}).	λ_{obs} (Å).	$\nu_{obs.\ vide}$ (cm^{-1}).	$\nu_{corrigé}$ (cm^{-1}).
0,5...	–	–	20 970,69	–	–	20 970,33
1,5...	–	–	969,85	–	–	969,13
2,5...	–	–	968,33	–	–	967,26
3,5...	–	–	966,13	–	–	964,70
4,5...	–	–	963,25	–	–	961,47
5,5...	–	–	959,70	–	–	957,56
6,5...	–	–	955,46	–	–	952,96
7,5...	–	–	950,55	–	–	947,69
8,5...	–	–	944,96	–	–	941,74
9,5...	–	–	938,68	–	–	935,12
10,5...	–	–	931,73	4 777,17	20 927,05	927,81
11,5...	4 777,61	20 925,12	924,10	78,87	919,60	919,82
12,5...	79,51	916,80	915,80	80,71	911,55	911,36
13,5...	81,75	907,00	906,81	82,87	902,10	901,81
14,5...	84,13	896,60	897,14	85,20	891,92	891,79
15,5...	86,42	886,60	886,80	87,87	881,15	881,09
16,5...	88,99	875,39	875,78	90,32	869,60	869,71
17,5...	91,56	864,19	864,07	92,97	858,06	857,65
18,5...	95,47	851,53	851,69	–	–	–
19,5...	–	–	838,63	–	–	–
20,5...	–	–	824,90	–	–	–

Les paraboles de Fortrat ([2a]) des bandes sont tracées à partir des valeurs expérimentales corrigées par la méthode des moindres carrés grâce à l'utilisation d'une « programma Olivetti 101 » ([3]). Ces valeurs sont portées dans les colonnes 4 et 7 des tableaux.

Une bonne approximation de la position des raies près de la tête est ainsi obtenue.

TABLEAU III.

	Analyse rotationnelle.	Loi empirique.
B'_0	0,089 cm^{-1}	–
B''_5	0,442 »	–
B''_6	0,428 »	–
B''_e	0,519 »	0,546 cm^{-1}
α''_e	0,014	–
r''_e	1,62 Å	1,61 Å

Les raies de niveaux rotationnels élevés de la bande 0,6 n'ont pu être classées du fait d'un recouvrement avec la bande 1-8 du système $^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ signalée dans une précédente publication ([1]).

CONSTANTES ROTATIONNELLES. — *a.* ν_0 est déterminé par la méthode classique ([2a]) : on porte les droite $\Delta_2F'(J) = (RJ) - P(J) = 4B'_v[J + (1/2)]$ en fonction de J (*fig.*); les bandes 0,5 et 0,6 ayant pour origine le même

niveau vibrationnel supérieur $v' = 0$ les droites $\Delta_2 F'(J)$ sont confondues, pour une bonne attribution des nombres quantiques J, c'est-à-dire une bonne détermination de ν_0.

On obtient les valeurs suivantes :

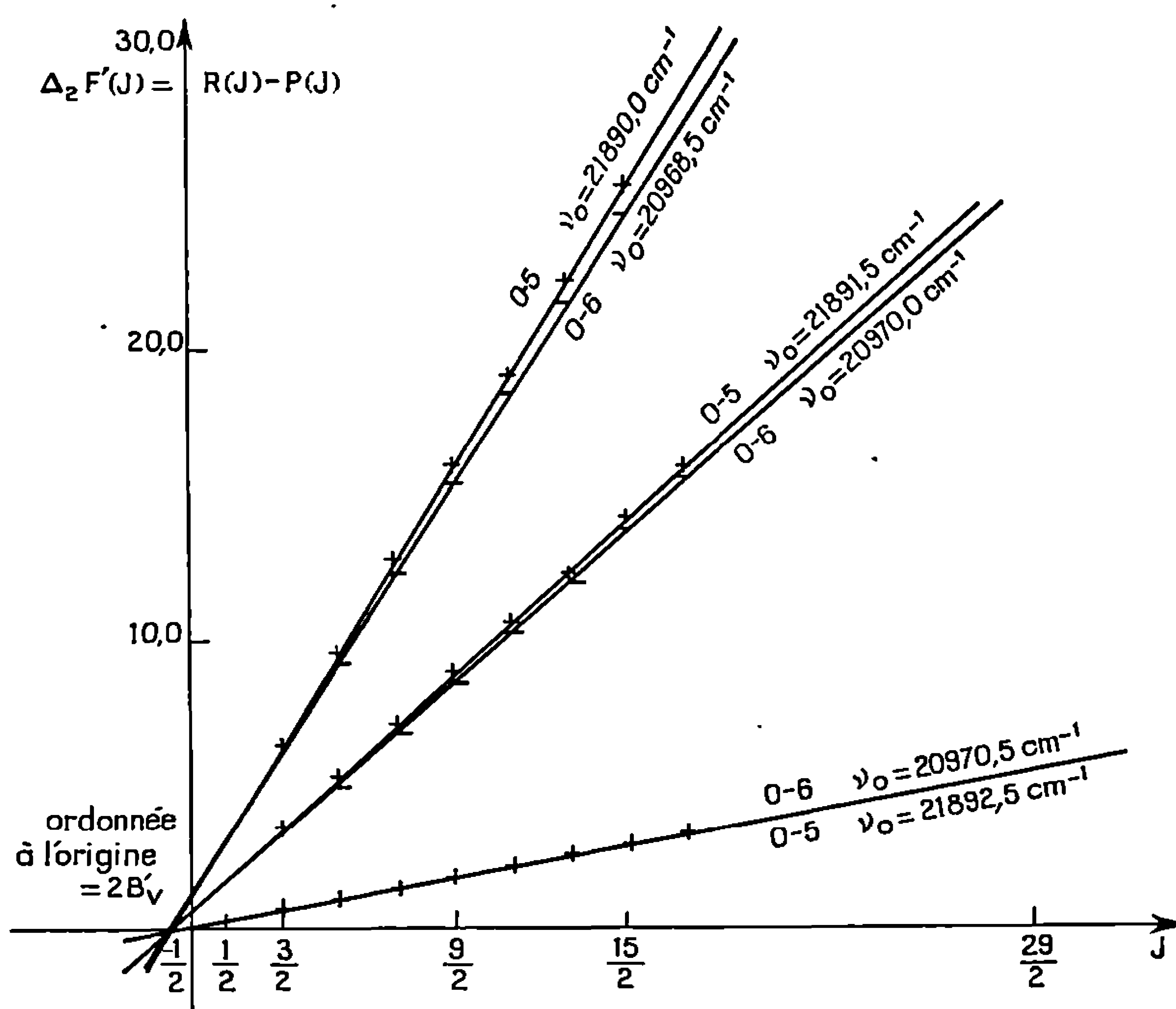
Bande 0,5 :

$$\nu_0 = 21\,892,49 \text{ cm}^{-1};$$

Bande 0,6 :

$$\nu_0 = 20\,970,67 \text{ cm}^{-1}, \qquad B'_0 = 0,089 \text{ cm}^{-1}.$$

b. Calcul de B''_e *et* r''_e. — Les valeurs de B''_v sont calculées à partir des pentes des droites $\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1) = 4B''_v(J+1/2)]$ en fonction de J.



Droites $\Delta_2 F'(J)$ pour différentes attributions du nombre rotationnel.

Il est possible d'en déduire les valeurs de B''_e et r''_e.

La distance intermédiaire r''_e de l'état fondamental est calculée à partir de la formule

$$r''_e = \frac{5,3 \cdot 10^{-20}}{\sqrt{\mu B_e}} \text{ cm} \qquad (cf. \text{ tableau III}).$$

Conclusion. — Il nous a semblé intéressant de comparer les résultats obtenus pour l'état fondamental à ceux prévus grâce à la formule empirique de Morse et Clark ([26]) : $r_e^3 \omega_e \sqrt{n} = c$, où n est le nombre d'électrons des couches non saturées et c caractérise les molécules ayant les mêmes

couches saturées. La comparaison a été effectuée grâce aux constantes de la molécule AsO isoélectronique de NSe ([4]).

On peut constater le bon accord des valeurs sur le tableau III.

Ce travail sera complété :

1° En examinant un nombre plus grand de bandes et en étendant notre analyse aux autres systèmes de NSe.

2° En observant sous une très haute dispersion les raies au voisinage de la tête des bandes.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

([1]) (a) O. DESSAUX, *Thèse*, Paris, 1969; (b) P. GOUDMAND et O. DESSAUX, *J. Chim. Phys.*, 1967, p. 135; (c) O. DESSAUX et P. GOUDMAND, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1198.

([2]) G. HERZBERG, *Spectra of diatomic molecule*, Van Nostrand, Company. Inc., Princeton, 1967, (a) p. 168; (b) p. 457.

([3]) La « programma » nous a été prêtée par M. le Professeur Tillieu du Laboratoire de Physique théorique de l'U. E. R. de Physique de Lille.

([4]) J. H. CALLOMON et J. E. MORGAN, *Proc. Phys. Soc.*, 86, 1965, p. 1091.

(*Laboratoire de Physicochimie des molécules excitées et radicaux libres, Chimie physique, U. E. R. de Chimie,* B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur la conduction thermique, à la pression normale, des liquides organiques purs, de faible viscosité.* Note (*) de M. **Félix-André Missenard**, présentée par M. Edmond-A. Brun.

1. Les physiciens ayant effectué des recherches sur la conductivité thermique des liquides organiques purs, à la pression normale, ont généralement mesuré sa valeur, liquide par liquide, et semble-t-il sans souci de la continuité à l'intérieur d'une série homologue.

Tous ont trouvé, et admis, que la variation de cette conductivité est linéaire en fonction de la température, pour les liquides dont la viscosité est inférieure à 5 mPl à 273°K.

Par une étude systématique et critique des valeurs expérimentales de la conductivité des liquides d'une série $R_1-(CH_2)_n-R_2$, R_1 et R_2 étant des groupes ou des corps simples, et le chaînon intermédiaire le groupe méthylène, nous avons trouvé qu'à une même température, à la pression normale, la représentation graphique des variations de cette conductivité λ en fonction du nombre n des groupes CH_2, est une courbe régulière d'allure hyperbolique, au-delà de $n = 2$.

Suivant la température, ces valeurs sont croissantes ou décroissantes avec n et convergent vers une même valeur limite lorsque n augmente indéfiniment.

Par exemple, pour la série des bromures des carbures saturés à chaîne droite $CH_3-(CH_2)_n-CH_2-Br$ (*fig.* 1), λ croît avec n pour $T = 350°K$, et décroît avec n pour $T = 250°K$; ces deux courbes tendant asymptotiquement vers la valeur 93 ou $94.10^{-3}\,W.m^{-1}.°C^{-1}$.

2. Ce résultat incite à étudier cette conductivité thermique λ des liquides d'une série, à toutes les températures. En raison de ce qui précède, la conductivité d'un de ces liquides s'exprime en fonction de la température, par la relation

$$\lambda = \lambda_0 + \alpha t \qquad \text{ou} \qquad \lambda = \lambda_0\left(1 + \frac{\alpha}{\lambda_0} t\right),$$

λ_0 étant la conductivité à la température 0°C, et $t°$ la température Celsius (λ_0 exprimée, comme λ, en $W.m^{-1}.°C^{-1}$ par exemple).

Le coefficient α (généralement négatif), caractéristique du liquide considéré, est, répétons-le, admis indépendant de la température par tous les physiciens, pour les liquides organiques purs ayant une viscosité inférieure à 5 mPl à 273°K (1) (α exprimé en $W.m^{-1}.°C^{-2}$).

Pour un même liquide, la valeur expérimentale de ce coefficient α est très variable d'un expérimentateur à l'autre, parce que les conductivités λ ont été mesurées séparément à différentes températures, et souvent dans

un faible intervalle, de l'ordre de 50°C. Si bien que les imprécisions sur la mesure de λ faussent, dans une large mesure, la valeur de α.

Toutefois, lorsqu'on possède des valeurs de λ à plus de trois températures, suffisamment espacées, il est possible, en traçant la droite moyenne, de déterminer une valeur plus exacte de α.

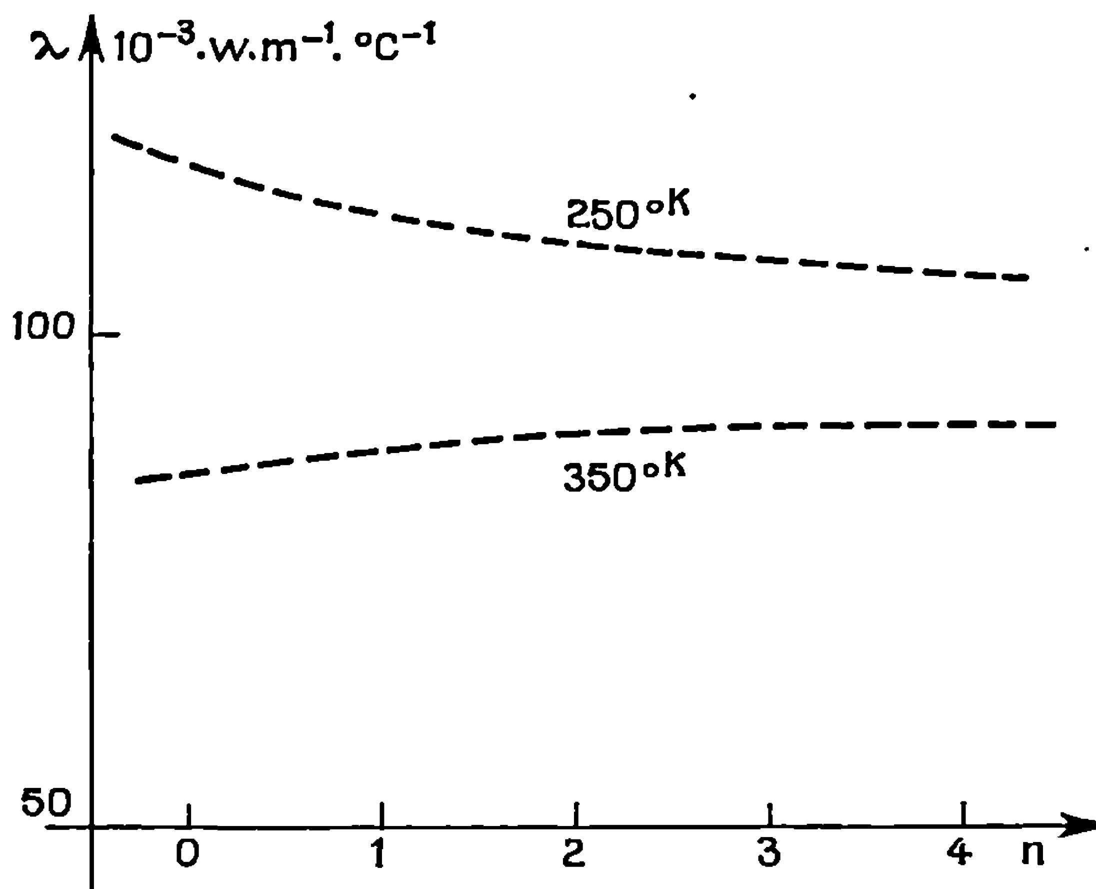


Fig. 1. — Variations, en fonction de n, à différentes températures, de la conductivité des liquides de la série $CH_3—(CH_2)_n—CH_2—Br$ pour T = 250 et 350°K.

Pour différents liquides d'une série homologue, une étude critique de ces valeurs de α, ajustées entre elles par le principe de continuité, conduit à la relation simple

$$\frac{\lambda_0}{\alpha} = 2E - 273,$$

E étant la température d'ébullition du liquide considéré en degrés Kelvin.

Autrement dit, la droite représentant la conductivité en fonction de la température, coupe l'axe des températures à la valeur 2E (*fig.* 2).

Cette conclusion permet de tracer la droite de conductivité d'un de ces liquides en fonction de la température, en connaissant sa valeur à une température quelconque. Il suffit de joindre ce point à la valeur 2E de l'axe des abscisses.

Les valeurs obtenues par ce procédé graphique simple concordent à 3 % près avec les résultats expérimentaux réputés les plus sûrs, et il est admis que leur imprécision est de l'ordre de 3 %.

3. Quand on trace, par ce procédé, les droites de conductivité des liquides d'une série $R_1—(CH_2)_n—R_2$ dont la viscosité est inférieure à 5 mPl à 273°K, on obtient pour $n \geq 2$, *un faisceau de droites convergentes*, le point de

convergence C (*fig.* 2) ayant des coordonnées caractéristiques de la série (tableau).

La conductivité λ_n à la température absolue T, du liquide d'ordre n de la série $R_1-(CH_2)_n-R_2$, est donnée par la relation simple

$$\lambda_n = \Lambda \frac{2E_n - T}{2E_n - \theta},$$

θ et Λ étant les coordonnées du point de convergence et E_n la température absolue d'ébullition du liquide.

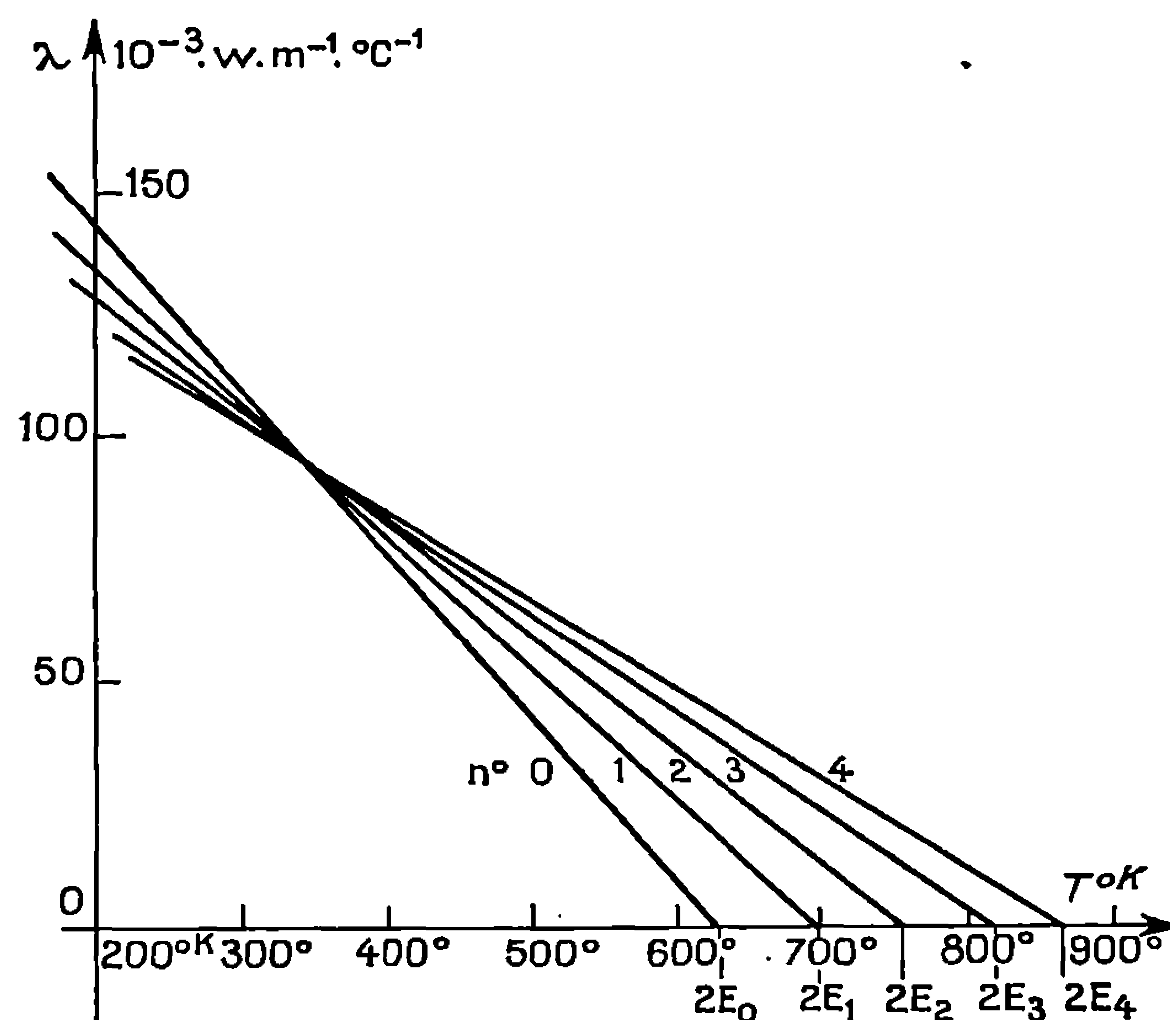


Fig. 2. — Convergence des droites de conductivité des liquides de la série $CH_3-(CH_2)_n-CH_2-Br$, pour $n = 0$, 1, 2, 3 et 4.

4. *En conclusion*, la conductivité thermique à la pression normale et à toutes températures, des liquides organiques purs, de faible viscosité,

TABLEAU.

Coordonnées des points de convergence de différentes séries organiques (en unités S. I.).

Séries.	θ (°K).	Λ ($W.m^{-1}.°C^{-1}$).
Hydrocarbures saturés à chaîne droite $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$...	114	180.10^{-3}
Bromures de ces carbures saturés $CH_3-(CH_2)_n-CH_2-Br$....	327	93,5
Iodures de ces carbures saturés $CH_3-(CH_2)_n-CH_2-I$.......	340	79
Esters de ces carbures saturés (formiates exclus) $CH_3-(CH_2)_n-COO-(CH_2)_m-CH_3$.....................	393	112
Formiates de ces carbures saturés $H-COO-(CH_2)_n-CH_3$...	373	120
Éthers-doubles $CH_3-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-CH_3$............	353	107
Composés benzéniques (hydrocarbures) $C_6H_5-(CH_2)_n-CH_3$.	426	97

d'une série de la forme $R_1-(CH_2)_n-R_2$ peut être déterminée par la connaissance des caractéristiques du point de convergence et de la température d'ébullition de ces liquides (méthyle, et parfois éthyle exclus). Ce point de convergence peut être trouvé graphiquement, ou calculé, *lorsque la conductivité de deux liquides de la série est connue, à une température quelconque à la pression normale.*

Ces conclusions, dont nous n'avons cherché aucune confirmation théorique, doivent être considérées comme la synthèse des connaissances expérimentales actuelles sur la conductivité thermique des liquides organiques purs.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) Ce coefficient α est, ou nul, ou légèrement négatif, pour la glycérine. Pour ce liquide, dont la grande viscosité varie rapidement avec la température, il n'est pas sûr que α puisse être admis constant.

L'eau suit évidemment des lois différentes : α est positif et variable avec la température entre 0 et 100°C.

(32, *rue Jeanne-d'Arc*, 02-*Saint-Quentin, Aisne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des quantités d'électricité nécessaires pour provoquer l'effet d'anode dans les mélanges cryolithe-fluorure de sodium-alumine fondus à* 1025°C. Note (*) de MM. **Pierre Mergault**, **Romain Jacoud** et **Robert Bellissent**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans NaF, avec ou sans Al_2O_3, la quantité d'électricité nécessaire pour provoquer l'effet d'anode Q = 0 si la densité anodique de courant $d_a \geq 0{,}07$ A/cm². Après avoir étudié l'influence de la température, on passe à l'étude du système $NaF-Na_3AlF_6-Al_2O_3$ pour diverses concentrations et on montre que Q commence par augmenter si on ajoute NaF à une solution d'Al_2O_3 dans Na_3AlF_6.

La détermination précise du moment où commence l'effet d'anode a posé les mêmes problèmes que précédemment [1] : nous avons pu observer pour certaines expériences, des régimes transitoires entre électrolyse normale et effet d'anode durant de 8 à 10 mn, et, dans certains cas, une disparition du saut de potentiel; nous avons donc dû enregistrer la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse et nous avons admis que l'effet d'anode commence au moment où sur cet enregistrement on a une discontinuité de la tension ou, à défaut, de sa variation, accompagnée du crépitement caractéristique qui accompagne l'effet d'anode.

1. Étude du fluorure de sodium. — A 1025°C, l'effet d'anode se produit dès que commence l'électrolyse pourvu que d_a, densité anodique de courant soit supérieure à 0,06 A/cm²; en dessous de cette valeur, nous n'obtenons pas d'effet d'anode même après 1 h d'électrolyse. C'est là une différence fondamentale du comportement du fluorure de sodium comparé à celui de la cryolithe : la notion de densité de courant anodique critique, déjà discutée par ailleurs [2], y prend tout son sens. Une autre différence de comportement est que, si le creuset sert d'anode, la durée de l'effet d'anode est limitée : au bout d'un certain temps, le système revient à un régime apparemment normal d'électrolyse, la tension revenant brusquement à sa valeur initiale et le crépitement et les étincelles disparaissant simultanément. Nous avons essayé d'étudier les variations de la durée de l'effet d'anode en fonction de d_a mais ces durées varient de façon aléatoire de moins de 1 mn à plus de 15 mn pour d_a variant de 0,06 à 0,18 A/cm².

2. Étude des solutions d'oxydes dans le fluorure de sodium. — A 1025°C, quelle que soit la quantité d'alumine que l'on ajoute à un bain (de 0 à 1 g), l'effet d'anode est toujours immédiat pourvu que $d_a \geq 0{,}07$ A/cm². Avec d'autres oxydes tels que MgO, SrO (ajouté sous forme de CO_3Sr), B_2O_3, SiO_2, TiO_2, les temps nécessaires pour provoquer l'effet d'anode sont inférieurs à 1 mn, et on n'obtient pas de résultats reproductibles. C'est seulement en ajoutant du carbonate de sodium que

nous pouvons tracer la courbe de la figure 1 donnant Q en fonction de la concentration en oxygène du bain (exprimée en moles Na_2CO_3 dissoutes dans le bain : dans ces expériences, le creuset sert d'anode et $d_a = 0{,}15$ A/cm². Les résultats s'expliquent très bien par l'insolubilité des oxydes étudiés dans le fluorure de sodium fondu [3]).

3. Influence de la température. — Pour le fluorure de sodium, dans le domaine de température compris entre le point de fusion (988°C) et 1100°C, que ce soit avec le creuset anode ou l'anode centrale, l'effet d'anode est toujours immédiat pourvu que $d_a \geq 0{,}07$ A/cm². Pour un

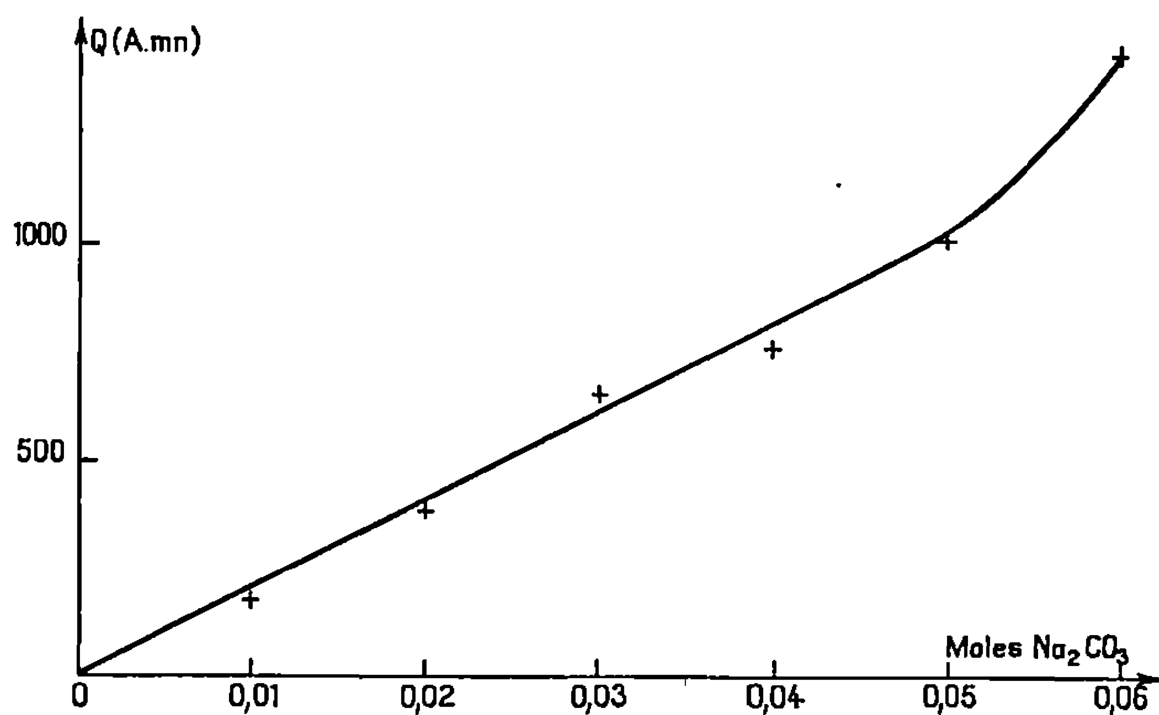


Fig. 1.

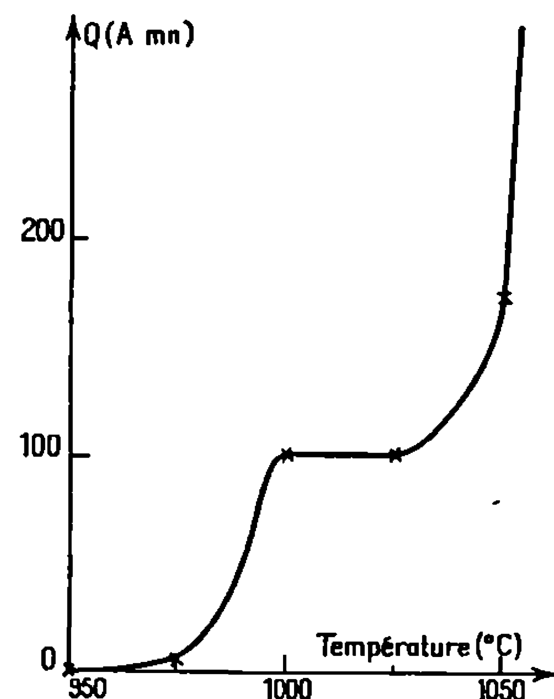


Fig. 2.

bain contenant 160 g de cryolithe et 0,5 g d'alumine, avec une anode centrale et $d_a = 0{,}1$ A/cm², on obtient la courbe de la figure 2 donnant la quantité d'électricité nécessaire pour provoquer l'effet d'anode Q en fonction de la température : au-dessous de 950°C, l'effet d'anode est immédiat; à partir de 1075°C et jusqu'à 1100°C, le temps nécessaire pour provoquer l'effet d'anode devient supérieur à 1 h (points non représentés sur la courbe). L'existence d'un palier horizontal entre 1000 et 1050°C sur cette courbe justifie l'emploi d'une température de travail habituelle de 1025°C.

4. Étude du système fluorure de sodium-cryolithe-alumine.

a. Influence des concentrations relatives. — Nous avons étudié des mélanges de composition $3(1-x)NaF + xNa_3AlF_6$ où x varie de 0 à 1 par sauts de 0,1, et pour chacun de ces bains nous avons fait varier la concentration en alumine de 0 à 1 g par sauts de 0,25 g. Toutes les expériences sont faites avec creuset anode et $d_a = 0{,}1$ A/cm². Les résultats sont donnés sur la figure 3 en fonction de x, concentration molaire de la cryolithe dans le mélange $(3NaF)$-(Na_3AlF_6) et pour des solutions d'alumine contenant 0, 0,25 et 0,50 g d'alumine respectivement. Pour des concentrations supérieures en alumine, soit 0,75 et 1 g, la détermination de l'instant où

commence l'effet d'anode devient si malaisée qu'il n'est plus possible de déterminer Q avec assez de précision pour tracer des courbes, sauf lorsque la concentration en fluorure de sodium n'est pas trop grande (*voir* fin de ce paragraphe). Pour $x = 0{,}1$ (soit une composition correspondant à 27 NaF, Na_3AlF_6), le temps nécessaire pour provoquer l'effet d'anode est toujours supérieur à 1 h dès que l'on ajoute de l'alumine : c'est pourquoi les points représentatifs ne sont pas portés sur les courbes correspondantes, tracées à partir de $x = 0{,}2$. On remarque que ces courbes présentent un maximum pour $x \simeq 0{,}8$ (correspondant à 3 NaF, $4Na_3AlF_6$).

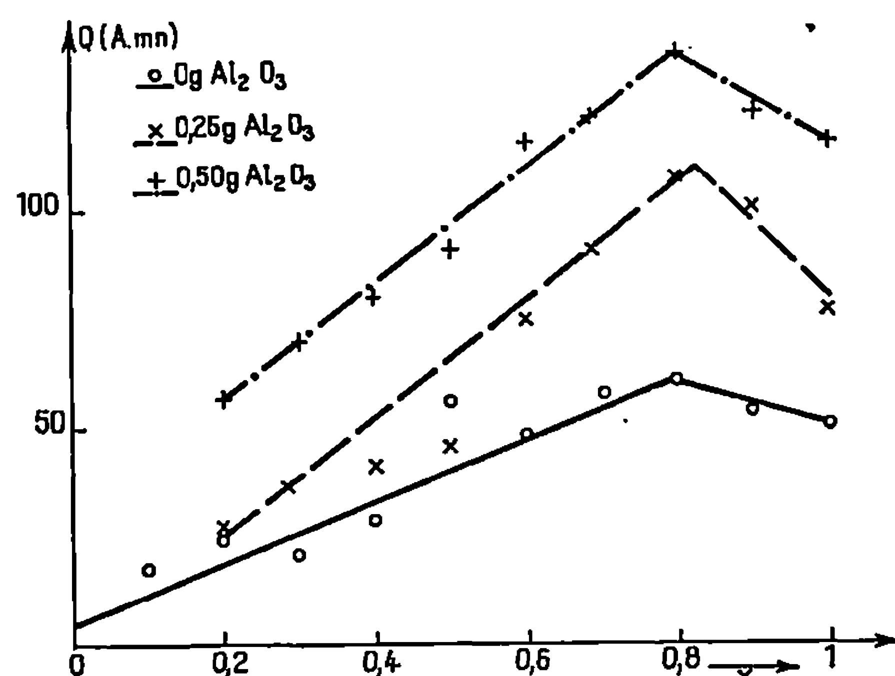


Fig. 3.

Pourtant, à cause des impuretés oxygénées que contient la cryolithe naturelle ([2]), la concentration en ions O^{2-} de ces bains croît avec la concentration de la cryolithe dans le bain. L'adjonction de fluorure de sodium dans un bain de cryolithe commence donc par augmenter Q ($1 > x > 0{,}8$) puis Q décroît ($x < 0{,}8$) pour repasser par sa valeur initiale (x voisin de 0,6) et décroître encore (jusqu'à $x = 0{,}2$). Pour $x < 0{,}2$ et décroissant, la courbe doit remonter puis revenir à 0 pour $x = 0$. Pour x variant de 0,8 à 1, il est possible de déterminer Q avec des bains contenant 0,75 et 1 g d'alumine : les résultats sont reportés sur la figure 4 où les points correspondant à $x = 0{,}7$, 0,9 et 1 peuvent être considérés comme alignés sur la même droite; seuls les points correspondant à $x = 0{,}8$ (maximum des courbes de la figure 3) s'alignent sur une droite nettement distincte de la première.

Ces résultats précisent ceux obtenus sur des bains cryolithe-fluorure de sodium par A. Ahmadi ([4]). Rappelons qu'en déterminant Q pour un bain donné en le maintenant à 10° au-dessus de la température du liquidus du diagramme thermique, A. Ahmadi avait trouvé que Q décroît d'abord quand x décroît. A. Ahmadi pensait en effet que plus un bain est visqueux, plus Q est petit : le mode opératoire à température variable avait été choisi pour essayer d'avoir des bains de viscosité voisine et donc de

s'affranchir de ce facteur. Nos résultats s'expliquent très bien de cette façon et cela entraînerait que ce facteur est prépondérant sur celui ne tenant compte que de la concentration relative des ions F^- (ou fluorés) et des ions O^{2-} [5].

b. Influence de la densité anodique de courant. — Le creuset servant d'anode, avec des bains contenant chaque fois 0,5 g d'alumine, nous

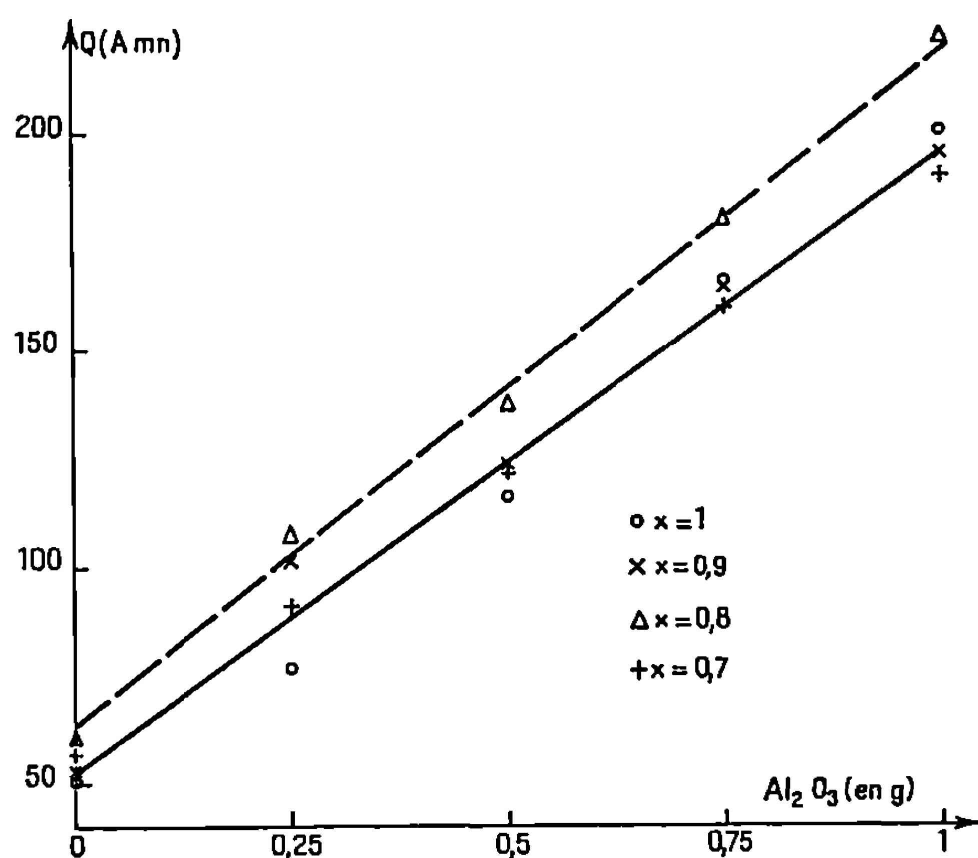


Fig. 4.

avons déterminé Q pour $d_a = 0{,}1$, 0,15 et 0,18 A/cm² et pour x variant de 0 à 1. Ces résultats sont analogues à ceux déjà obtenus dans la cryolithe [1] : pour x donné, Q décroît linéairement quand d_a croît. Avec $d_a = 0{,}4$ A/cm₂ (anode centrale, 0,5 g d'alumine) il ne semble pas y avoir d'effet d'anode pour $x = 0{,}2$ ($Q > 490$ A.mn); pour $x \neq 0{,}2$ et $x \leq 0{,}7$, $Q = 0$; enfin pour x croissant de 0,8 à 1, Q décroît de 71 à 62 A.mn. La densité de courant anodique critique [2] diminue donc considérablement si on ajoute suffisamment de fluorure de sodium ($x \leq 0{,}7$).

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) P. Mergault, R. Jacoud et M. Cochet, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 279.
(2) R. Jacoud, *Thèse*, Paris, 1967.
(3) A. Seyyedi, *Thèse*, Paris, 1961.
(4) A. Ahmadi, *Thèse*, Paris, 1962.
(5) P. Mergault, *Thèse*, Paris, 1955.

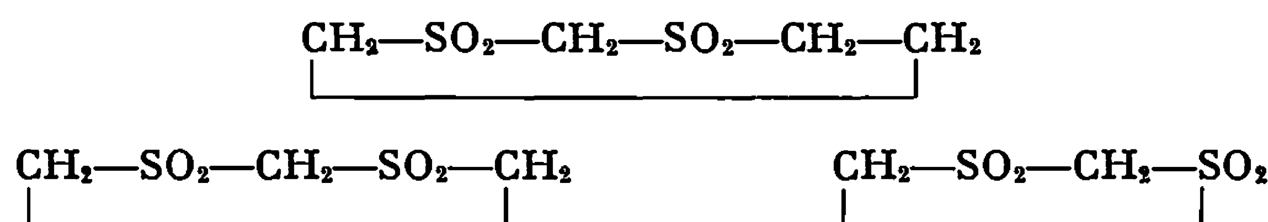
(*Laboratoire de Physique générale,*
Faculté des Sciences de Paris,
Tour 12, 3e étage,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE-PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Vibrations* ν_{CH} *et* ν_{CD} *de disulfones cycliques : Dédoublement; transitions de phase; deutériation.* Note de Mme **Agnès Marcou**, MM. **Georges Jeminet** et **René Freymann** [1], présentée par M. René Lucas.

Les vibrations infrarouges ν_{CH} et ν_{CD} de disulfones cycliques à 6, 5 ou 4 chaînons apportent d'intéressantes données moléculaires dans des conditions où la résonance magnétique du proton n'est guère utilisable : état solide, 80°K. Pour la disulfone à 4 chaînons il y a dédoublement en deux groupes de bandes : A (3 027-2 951 ou 2 281-2 178 cm^{-1}) et B (2 937-2 860 ou 2 219-2 112 cm^{-1}).

Nous avons étendu nos travaux antérieurs sur les disulfones [(2), (3)] avec les objectifs suivants : 1° Étude des vibrations infrarouges ν_{CH} et ν_{CD}; effet du cycle; 2° Application de la méthode de deutériation; 3° Transitions de phase solide-solide du composé à 4 chaînons; 4° Polymorphisme moléculaire et interprétation de la complexité des bandes ν_{CH} et ν_{CD} [(4), *a*].

Les disulfones suivantes ont été préparées :



Elles sont désignées par *a*, *c*, *e* sur la figure.

Les dithio-1.3 cyclopentane ou cyclohexane tétraoxydes-1.1-3.3 ont été obtenus par oxydation (H_2O_2 30 %, CH_3COOH) des disulfures correspondants. Nous avons obtenu le dithio-1.3 cyclobutane, tétraoxyde-1.1-3.3 ou « disulfène » en suivant la méthode décrite par Opitz (5).

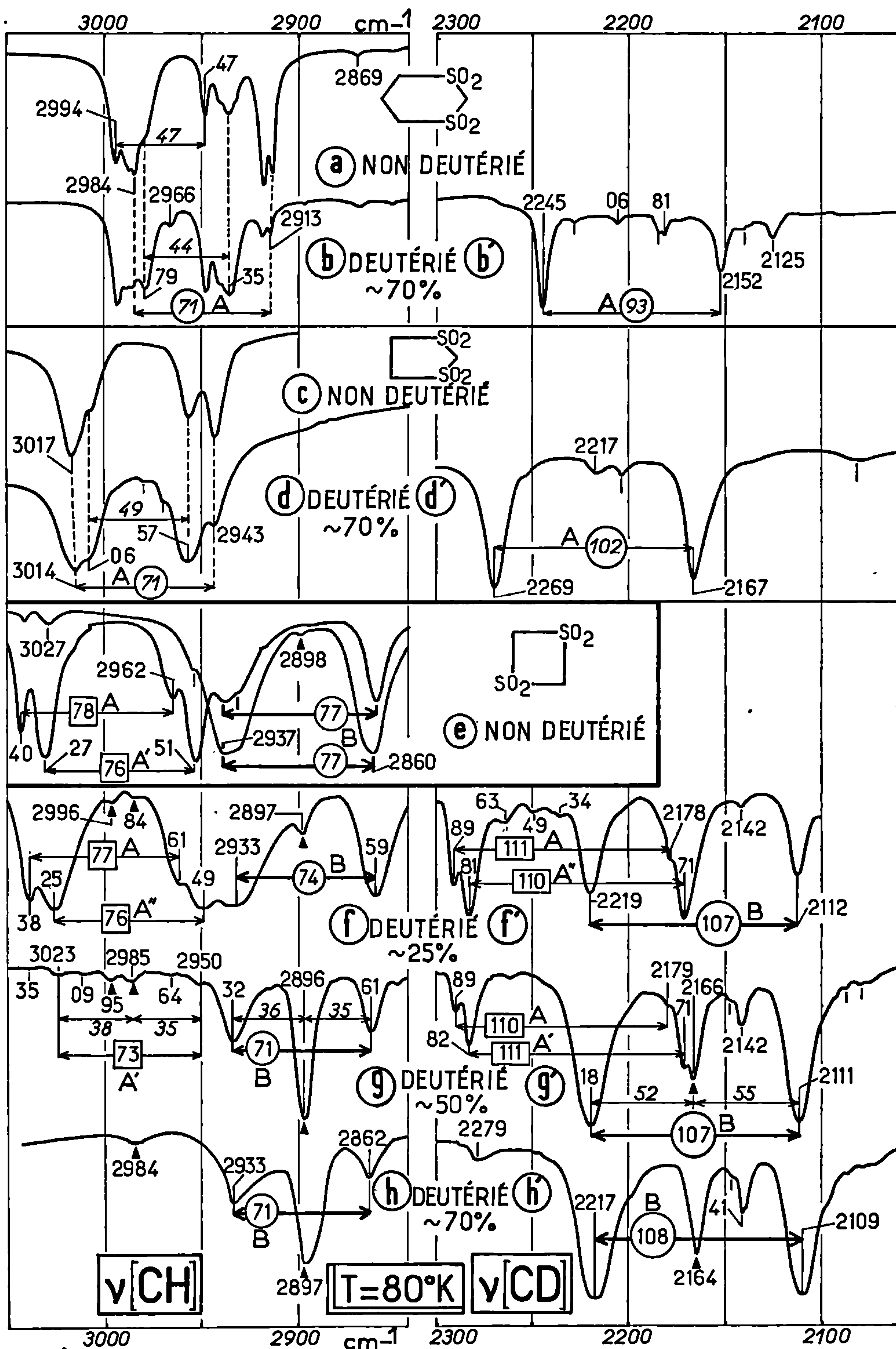
La deutériation a été effectuée selon la méthode décrite précédemment (3). Les produits examinés ont été controlés par microanalyse, point de fusion constant, chromatographie sur plaque et R. M. N.

1. *Vibrations* ν_{CH} *pour les disulfones a, c, e* (tableau et figure). — Les spectres des solides correspondants ont été enregistrés (en poudre, pastillés dans KBr) à 80°K et au voisinage de 300°K, entre 4 000 et 400 cm^{-1} (« Perkin-Elmer » 125). La figure rassemble nos résultats relatifs à ν_{CH} et ν_{CD} pour les disulfones préparées.

Pour ces trois disulfones, la modification du cycle a trois conséquences (*figure*) :

a. Déplacement vers les hautes fréquences de l'ensemble du groupe A (2 984, 3 014 ou 3 027 et 2 913, 2 943 ou 2 951);

b. Existence pour ce groupe A de deux composantes principales distantes de 71, 71, ou 76 cm^{-1}. Pour les disulfones *a* et *c*, l'intervalle de 44 ou 49 cm^{-1} est peut-être lié à CH_2 non compris entre les deux groupements SO_2;



a NON DEUTÉRIÉ
b DEUTÉRIÉ b′ ~70%
c NON DEUTÉRIÉ
d DEUTÉRIÉ d′ ~70%
e NON DEUTÉRIÉ
f DEUTÉRIÉ f′ ~25%
g DEUTÉRIÉ g′ ~50%
h DEUTÉRIÉ h′ ~70%
ν[CH]
T=80°K
ν[CD]
cm-1

c. Apparition pour *e* du groupe B avec le même intervalle de 77 cm^{-1} (2 937-2 860) (B est ici nettement séparé de A).

La comparaison de nos résultats avec ceux de A. Le Roy sur le cyclohexane et sur le cyclopentane solides ([6]) nous permet donc de

TABLEAU.

	ν_{CH} A.	ν_{CH} B.		ν_{CD} A.	ν_{CD} B.
C_6H_{12}		2 934–2 847	C_6D_{12}		2 203–2 110
SO_2 (*a*) $>CH_2$ SO_2	2 984–2 913		SO_2 (*b'*) $>CH_2$ SO_2 *deutérié*	2 245–2 152	
C_5H_{10}		2 951–2 847	SO_2 (*d'*) $>CH_2$ SO_2 *deutérié*	2 269–2 167	
SO_2 (*c*) $>CH_2$ SO_2	3 014–2 943				
SO_2 SO_2 (*e*)	3 040–2 962 3 027–2 951	2 937–2 860	SO_2 SO_2 (*h'*) *deutérié*	2 289–2 178 2 281–2 171	2 219–2 112

distinguer (tableau) *deux types différents de perturbation du vibrateur CH ou CD.*

2. *Application de la deutériation.* — L'examen des fréquences ν_{CD} permet de confirmer les observations précédentes : *a.* Déplacement du groupe A, 2 245-2 269 ou 2 281 cm^{-1} ; *b.* Pour ce groupe A, écart de 93, 102 ou 110 cm^{-1} ; *c.* Existence pour le composé à quatre chaînons des *deux groupes* A *et* B, *qui, ici, se chevauchent* (*fig.*, *f'*) *avec le même écart de* 110 cm^{-1}.

Signalons enfin l'intérêt des composantes *médianes* ν_{CHD} vers 2 995 ou 2 896 cm^{-1}, et ν_{CDH} vers 2 166 cm^{-1}.

3. *Séparation de* A *et* B. — La figure *e* montre que, selon les conditions de préparation des pastilles, les conditions de refroidissement, etc., les groupes A *et* B *peuvent, l'un ou l'autre, prédominer.* Un travail effectué en collaboration avec Mme Jaffrain ([7]) montre qu'il y a *transitions de phase solide-solide au voisinage de la température ordinaire.*

4. *Application à la complexité des vibrations* ν_{CH}. — Cette complexité a fait l'objet de nombreuses discussions [([4]), *b*] : l'un de nous [([4]), *a*] avait envisagé, pour $(CH_3)_2O$ le rôle (intramoléculaire) d'orbitales libres de

l'oxygène donnant deux groupes de bandes A et B, distantes de 100 cm^{-1} environ : c'est un effet analogue (intra- ou plutôt intermoléculaire) dû à SO_2, qui permettrait d'expliquer les résultats de la figure *e* : dédoublement en groupes A et B analogues à celui invoqué pour $(CH_3)_2O$. On sait que de nombreux auteurs [(4), *b*] attribuent 2 989 cm^{-1} à CH_3 ν'_s et 2 812 à CH_3 ν_s : or, comme le montre la figure *e*, le « polymorphisme moléculaire » (8), confirmé par les deux groupes de bandes A et B, ne saurait être mis en doute pour la disulfone à quatre chaînons.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) Travail effectué avec la collaboration technique de Mme G. Capderroque.

(2) G. Jeminet, *Thèse* n° 93, série E, Clermont-Ferrand, 1969.

(3) G. Jeminet et A. Marcou, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 194.

(4) *a*. R. Freymann, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1620; *Congrès*, Madrid, septembre 1967; *b*. R. Freymann, *Colloque*, Liège, septembre 1969.

(5) Opitz, *Angew. Chem.*, 81, 1969, p. 36.

(6) A. Le Roy, *Thèse*, Paris, 1968.

(7) M. Jaffrain, A. Marcou et G. Jeminet, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970 (à paraître).

(8) R. Lucas, *Ann. Phys.*, 9, 1928, p. 381.

(*Physique Expérimentale moléculaire,*
Faculté des Sciences, Tour 32,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-Paris, 5e

et *Laboratoire de Chimie organique* 3
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination des coefficients de diffusion en volume, à dilution infinie, du nickel dans du cuivre pur et dans l'alliage* Cu + 0,8% *de chrome et comportement de l'addition chrome au cours du traitement de diffusion.* Note (*) de MM. **Gérard Brunel**, **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié, en utilisant simultanément les méthodes de Gruzin [1] et de Hall [2] l'hétérodiffusion à dilution infinie du nickel dans du cuivre OFHC (principales impuretés en 10^{-6} : $P < 3$, $S < 40$, $Zn < 3$, $Hg < 1$, $Pb < 10$), et dans l'alliage Cu + 0,8 % de chrome. Ces déterminations ont été effectuées à des températures comprises entre 550 et 1 080°C. Nous avons également précisé l'influence de l'addition de 0,8 % de chrome sur les valeurs des coefficients de diffusion en volume D_v et mis en évidence la redistribution de cette addition dans la zone de diffusion.

Les coefficients de diffusion D_v ont été déterminés :

— soit en déposant, par voie électrolytique, une mince couche de nickel radioactif ^{63}Ni sur des monocristaux de Cu-OFHC ou sur des polycristaux (taille moyenne des grains $\geq 300\ \mu$) de Cu-OFHC et de Cu-Cr. Les courbes activité résiduelle-pénétration ont été déterminées par comptage sur ces divers échantillons, après recuit de diffusion, et exploitées par la méthode de Gruzin en appliquant les simplifications proposées dans certains cas [[3], [4], [5]];

— soit en réalisant des couples massifs Ni/Cu-OFHC et Ni/Cu-Cr. La zone de diffusion développée par traitement thermique de part et d'autre de l'interface de soudure, a été analysée à la microsonde de Castaing Les courbes concentration-pénétration ainsi obtenues ont ensuite été dépouillées, du côté riche en cuivre, à l'aide de la méthode de Hall.

Les valeurs des coefficients D_v caractérisant l'hérérodiffusion du nickel dans le Cu-OFHC et l'alliage Cu-Cr ont été portées en fonction de 1/T sur la figure 1. Des coefficients D_v déterminés, d'une part par la méthode de Gruzin sur mono-. et polyeristaux de Cu-OFHC à des températures supérieures à 620°C, d'autre part par la méthode de Hall sur couples massifs Ni/Cu-OFHC recuits à plus de 710°C, nous avons déduit la relation

$$(1) \qquad D_v\,(\text{cm}^2.\text{s}^{-1}) = 1,1 \exp\left(-\frac{53\,800}{RT}\right).$$

Les constantes $D_0 = 1,1$ cm^2.s^{-1} et $Q = 53\,800$ cal/mole de la relation (1) caractérisant l'hétérodiffusion en volume du nickel dans le Cu-OFHC sont en accord avec celles publiées par d'autres auteurs; ces derniers ont,

en effet, respectivement trouvé :

$D_0 = 1,7\ cm^2.s^{-1}$, $Q = 55\,300$ cal/mole ([6]);

$D_0 = 0,58\ cm^2.s^{-1}$, $Q = 56\,800$ cal/mole ([7])

et

$D_0 = 2,7\ cm^2.s^{-1}$, $Q = 56\,600$ cal/mole ([8]).

En outre, il faut remarquer que les valeurs de D_v calculées par la méthode de Gruzin sur échantillons polycristallins de l'alliage Cu-Cr (traités à plus

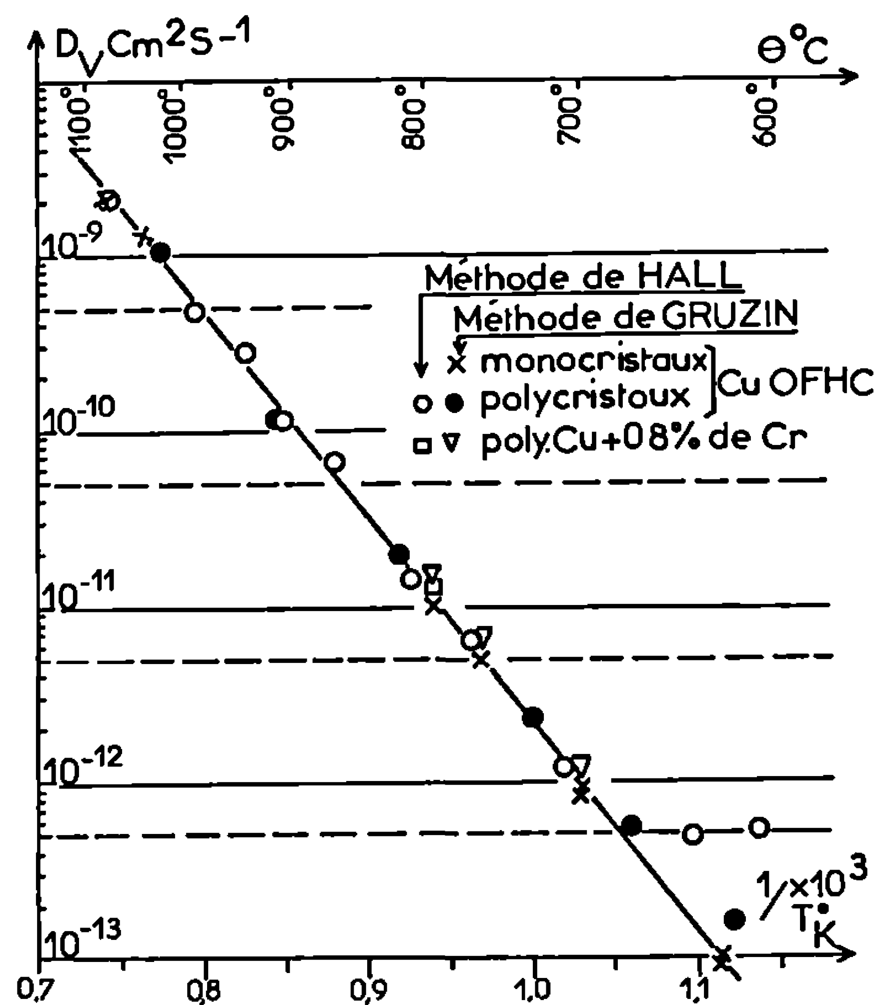


Fig. 1.

de 650°C) sont voisines de celles déterminées sur le Cu-OFHC. Ceci prouve que l'addition de 0,8 % de chrome au cuivre ne modifie pas de façon sensible la diffusion en volume du nickel.

Les valeurs de D_v, non retenues pour la détermination des droites $\log D_v = f(1/T)$ et reportées sur la figure 1, sont plus grandes que celles prévisibles par extrapolation des résultats trouvés aux températures plus élevées. De fait, dans ce domaine de température nous avons observé :

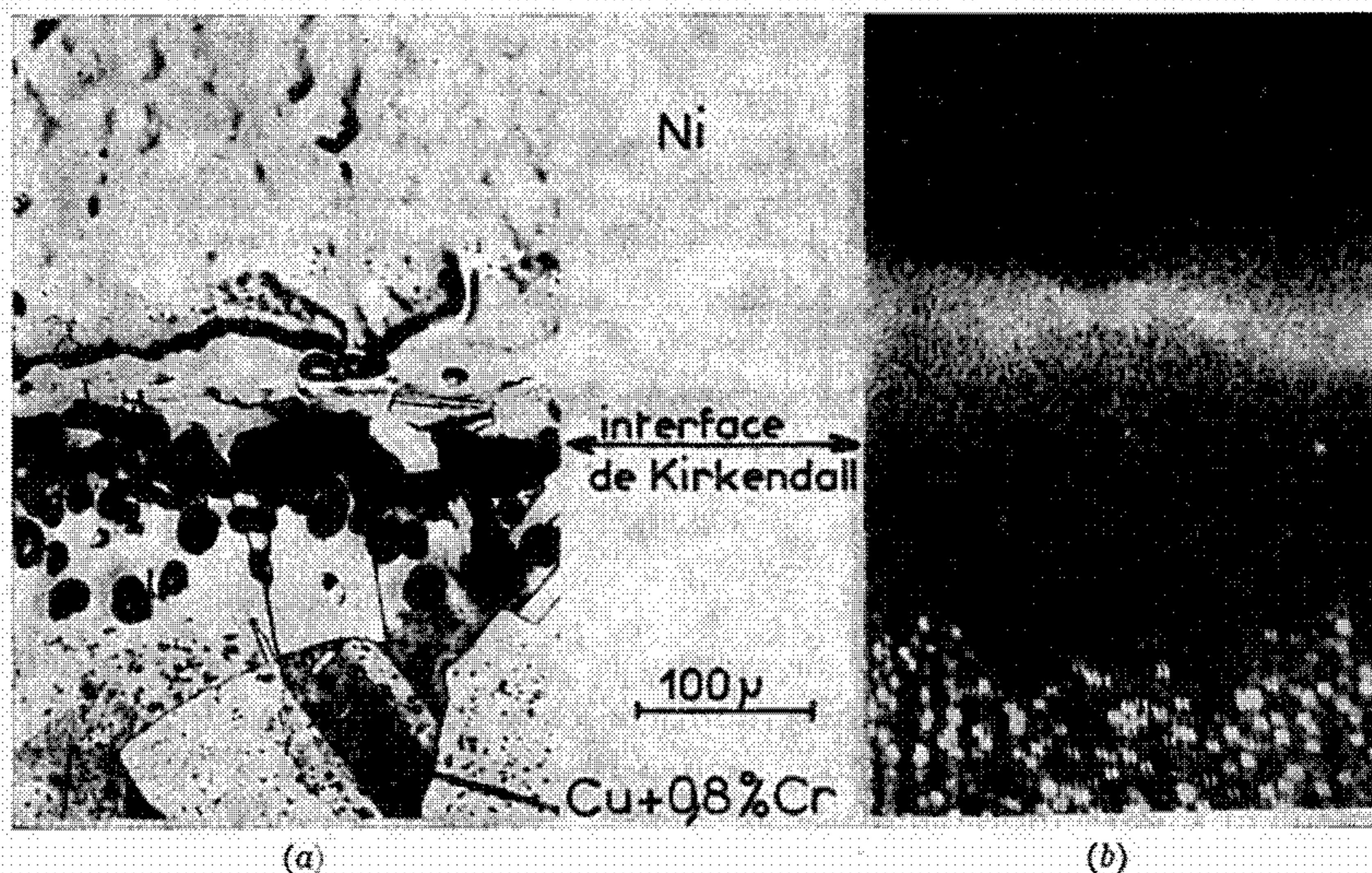
— par autoradiographie, une diffusion préférentielle du ^{63}Ni aux joints de grains des échantillons polycristallins;

— par micrographie, la formation de petits grains dans la zone de diffusion des couples massifs, d'où possibilité de pénétration intergranulaire, ce qui a pour effet de déplacer l'interface de Matano.

Cette superposition d'un phénomène de diffusion intergranulaire caractérisé par une énergie d'activation plus faible ([9]) au phénomène de diffusion en volume expliquerait les valeurs trop élevées de D_v.

Sur la figure 1, nous avons également reporté, pour la température de 792°C, la valeur de D_v calculée à l'aide de la méthode de Hall sur un couple Ni/Cu-Cr. Cette valeur est en bon accord avec celles obtenues en utilisant le traceur ^{63}Ni.

Par ailleurs, la zone de diffusion du couple Ni/Cu-Cr a été étudiée par micrographie et images X du Cr (*fig.* 2 *a* et *b*). On note l'absence de précipités dans une bande large de 100 μ, située près de l'interface initiale, du



(*a*) (*b*)

Fig. 2.

côté de l'alliage Cu-Cr (*fig.* 2 *a*) et une concentration anormale du chrome entre cette bande et le nickel pur (*fig.* 2 *b*).

L'apparition d'une zone enrichie en chrome du côté nickel suggère un mécanisme complexe d'hétérodiffusion. En effet, au début de la diffusion, le nickel tend à augmenter la solubilité du chrome par formation d'une solution solide ternaire Cu-Cr-Ni, comme le montre la disparition des précipités riches en cuivre au voisinage de l'interface (*fig.* 2 *a*). Ce chrome peut alors diffuser dans la zone de gradient en cuivre ou en nickel voisine de l'interface, côté nickel du couple initial. Si l'on admet que le coefficient de diffusion dans les solutions solides Ni-Cu diminue continuement depuis le coefficient de diffusion du chrome dans le cuivre jusqu'à celui du chrome dans le nickel, le chrome diffusera de moins en moins vite au fur et à mesure qu'il se rapproche de plus en plus du nickel pur, ce qui conduira à une accumulation du chrome diffusant au voisinage du nickel pur et, par là même, à un appauvrissement en chrome dans la région contigüe de l'alliage Cu-Cr de base. Le profil de concentration en chrome

enregistré à la microsonde (*fig.* 3) présente en effet une dissymétrie confirmant cette hypothèse. Il reste cependant à vérifier expérimentalement la variation du coefficient de diffusion du chrome dans les alliages Cu-Ni en fonction de la concentration.

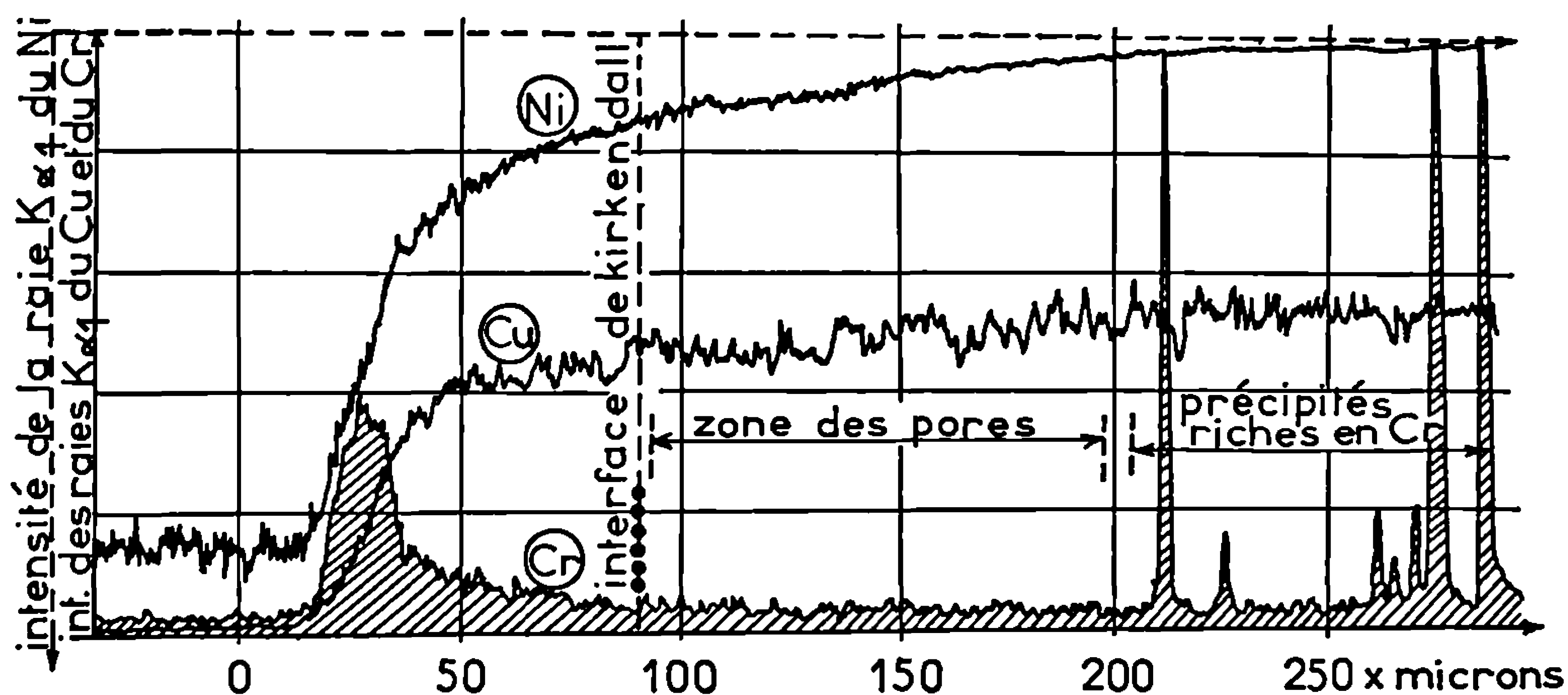


Fig. 3.

En conclusion, les méthode de Gruzin et de Hall utilisées pour la détermination des coefficients d'hétérodiffusion du nickel dans le cuivre ou l'un de ces alliages, ont conduit à des résultats identiques. Nous avons également montré que l'addition de 0,8 % de chrome au cuivre ne modifie pas les valeurs de D_v; par contre, dans le cas d'un couple massif Ni/Cu-Cr, le chrome se redistribue à la faveur d'une diffusion en système ternaire sous l'action du gradient de concentration en nickel ou en cuivre.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) P. L. Gruzin, *Dokl. Akad. Nauk.*, S. S. S. R., 88, 1952, p. 289.
(2) L. D. Hall, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 87.
(3) C. Leymonie, *Les traceurs radioactifs en Métallurgie physique*, p. 59.
(4) P. Guiraldenq, *Thèse*, Paris, 1964.
(5) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, I, p. 264.
(6) K. Monma, H. Suto et H. Oikawa, *J. Jap. Inst. Metals*, 28, 1964, p. 192.
(7) A. Ikushima, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 1636.
(8) C. A. Mackliet, *Phys. Rev.*, 109, 1968, p. 1964.
(9) Fischer et Rudman, *Acta Met.*, 1962, p. 37.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78, 60, boulevard Saint-Michel, 75-Paris, 6e.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Influence de la grosseur du grain sur l'hétérogénéité de déformation et le coefficient d'écrouissage du cuivre.* Note (*) de MM. **Wojciech Truszkowski** et **Borys Mikulowski**, présentée par M. Paul Bastien.

L'analyse des relations contrainte-déformation obtenues par voie expérimentale par Carreker et Hibbard dans leur étude sur la traction du cuivre a été faite en tenant compte de la formule de Krupkowski $\sigma = kz_i^m$. On a confirmé le sens physique de la méthode de détermination du taux d'hétérogénéité de déformation des métaux polycristallins. On a constaté que dans une large gamme de températures la relation proposée reliant le coefficient d'écrouissage à la grosseur du grain $m = m_1 - n\mathrm{D}^{-1/2}$ s'avère entièrement valable.

Dans un de ses précédents travaux, Truszkowski [1] a présenté une conception de l'hétérogénéité de déformation définie à partir de l'essai de traction, en formulant également la méthode de détermination du coefficient

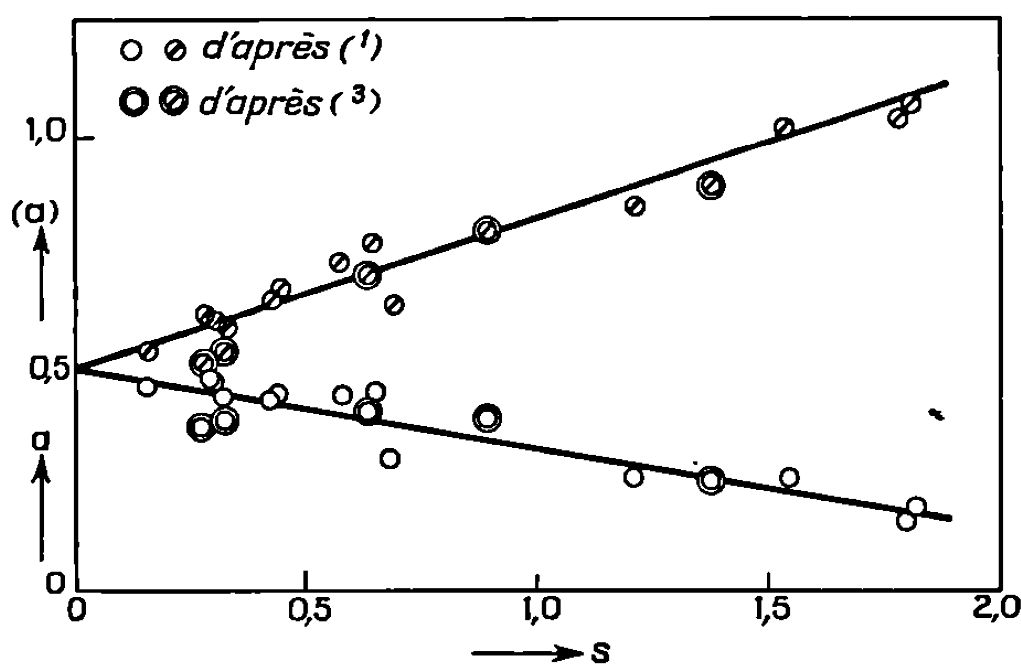


Fig. 1. — Relation entre l'allongement uniforme et le degré d'hétérogénéité du cuivre.

d'hétérogénéité. L'idée consiste à interpréter l'essai de traction au moyen de la formule de Krupkowski [2] :

$$\sigma = kz_i^m,$$

où σ est la contrainte réelle; z_i, l'écrouissage théorique calculé d'après la relation $z_i = z_1 + (1 - z_1)z$; z est l'écrouissage évalué en tant que diminution relative de la section transversale; k, m et z_1 des coefficients constants. Le degré d'hétérogénéité s s'obtient [1] à partir de la formule

$$s = \frac{m - z_1(1 + m) - a}{a_0},$$

où a est le coefficient d'allongement uniforme et a_0 la valeur limite de ce dernier dans le cas de la déformation homogène.

C'est dans le travail précédemment cité ([1]) qu'on a démontré que la grosseur du grain du métal examiné influe d'une façon considérable sur la valeur du coefficient *s*. Les données expérimentales étaient pourtant trop restreintes pour qu'on puisse tenter d'établir un rapport quantitatif. Dans la présente étude, on a exploité, en vue d'une analyse quantitative du problème,

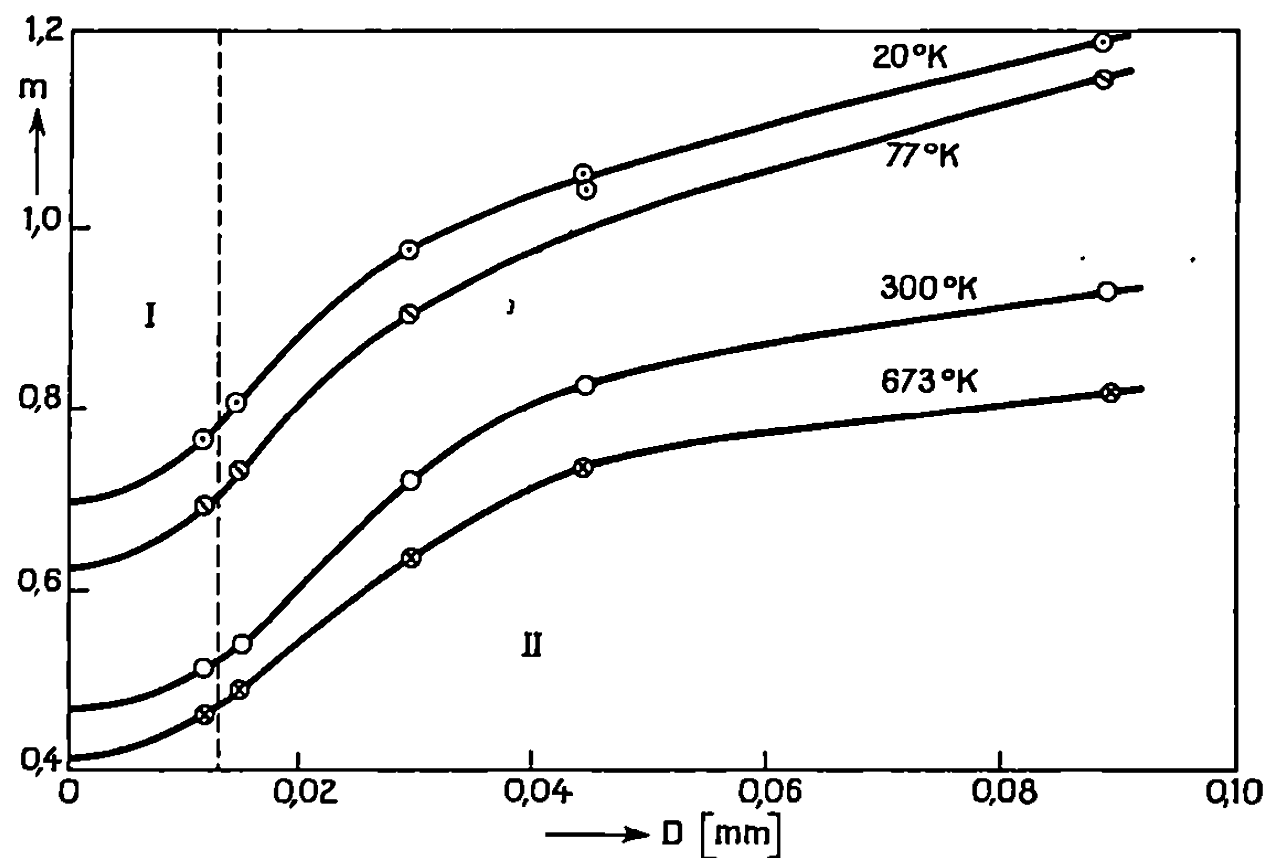


Fig. 2. — Influence de la grosseur du grain et de la température sur le coefficient d'écrouissage, déterminée à partir des données de Carreker et Hibbard ([3]).

les résultats des essais effectués par Carreker et Hibbard ([3]) concernant l'influence de la température et de la grosseur du grain sur la relation contrainte-déformation d'un cuivre déformé par traction. Parmi les données expérimentales on n'a sélectionné que celles relatives aux températures pour lesquelles les auteurs avaient établi une relation contrainte-déformation se rapportant à toutes les grosseurs du grain examinées.

Carreker et Hibbard ont exprimé leurs essais sous forme d'une relation contrainte réelle - allongement rationnel; nous les avons convertis en relation σ — z_i. On a utilisé dans ce but un microscope afin d'atteindre une bonne précision de mesure. On est parvenu ainsi à une relation $\log\sigma$ — $\log z_i$ pour les températures d'essai suivantes : 20, 77, 300 et 673°K et pour des éprouvettes de grosseur du grain D : 0,012, 0,015, 0,030, 0,045 et 0,090 mm. La grandeur la plus caractéristique résultant de l'interprétation de l'essai de traction est celle du coefficient d'écrouissage *m* dont les valeurs pour différentes températures sont rassemblées dans le tableau.

Les coefficients z_i et *m* calculés de cette manière pour une température de 300°K ont servi à déterminer le coefficient *s* d'après la formule indiquée ci-dessus. On a substitué au coefficient d'allongement uniforme *a* les valeurs de l'allongement à la rupture, fournies par les auteurs, en admettant

Tableau des valeurs du coefficient d'écrouissage m
[d'après les résultats de Carreker et Hibbard ([3])].

Température (°K).	Diamètre du grain (μ). 90.	45.	30.	15.	12.
20	1,190	{ 1,045 / 1,040 }	0,970	0,805	0,765
77	1,150	–	0,900	0,730	0,690
300	0,915	0,820	0,715	0,540	0,515
673	0,805	0,730	0,630	0,490	0,460

que, dans les fils, l'allongement de striction est négligeable; conformément au travail précédent ([1]) on a adopté pour le cuivre la valeur $a_0 = 0,495$.

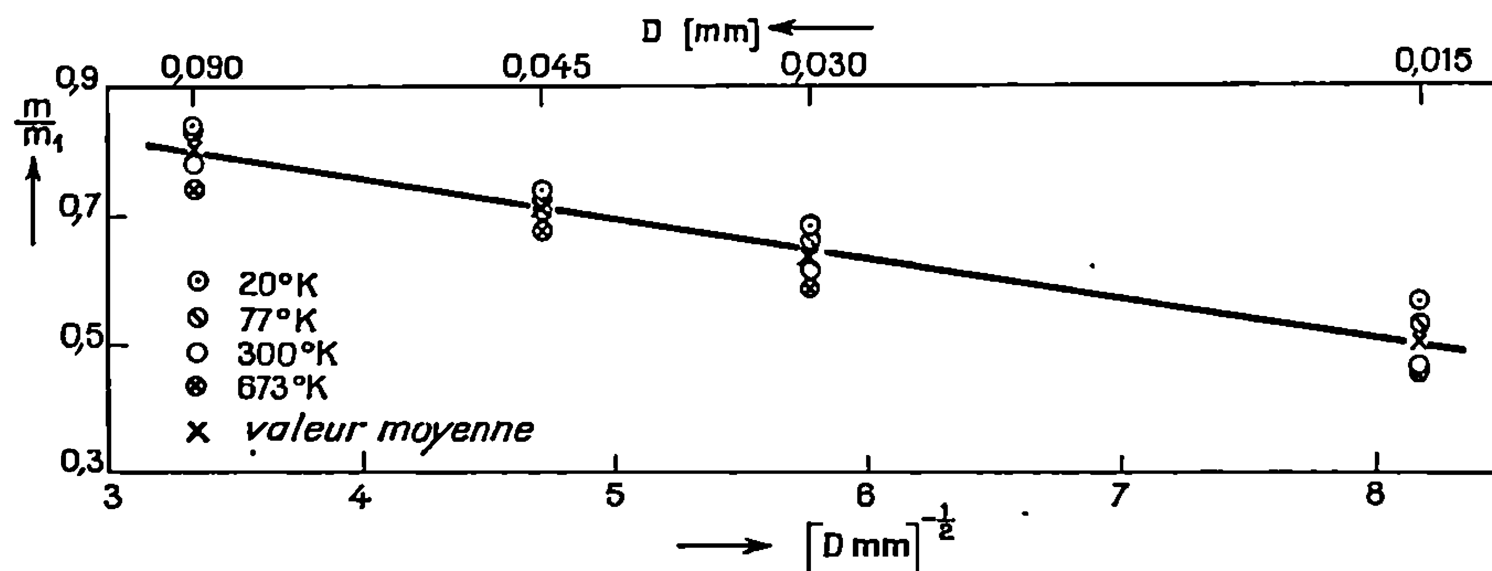


Fig. 3. — Effet du diamètre du grain sur le coefficient m/m_1 obtenu par conversion des valeurs de la figure 2.

La caractéristique de l'effet du taux d'hétérogénéité s sur les coefficients $(a) = m - z_1(1 + m)$ et a est donnée dans la figure 1. Les petits cercles symbolisent les résultats de nos propres recherches ([1]); les grands cercles, ceux obtenus par suite de la conversion des données de Carreker et Hibbard. Une concordance satisfaisante témoigne de la validité du concept de l'hétérogénéité proposé.

Dans un travail antérieur ([4]) on a prouvé que les valeurs du coefficient d'écrouissage m calculées de la manière décrite ont une signification physique bien précise. C'est pour cette raison qu'on a pu saisir, en partant des nombreux résultats expérimentaux de Carreker et Hibbard, l'influence de la grosseur du grain dans le cuivre sur le coefficient d'écrouissage. Cette relation est reproduite sur la figure 2. On y voit assez distinctement deux zones : pour $D > 0{,}013$ mm(II) la relation $m = f(D)$ a un caractère parabolique, pour $D < 0{,}013$(I) la fonction prend une allure différente, difficile à analyser étant donné le nombre trop limité des données expérimentales.

Il est à supposer que ce sont différents mécanismes de déformation dans ces deux intervalles de la grosseur du grain qui interviennent, le rôle de la zone des joints de grains prédominant dans un matériau à grains fins.

Dans le présent travail, on a démontré que dans la région relative à la grosseur de grain D > 0,013 mm(II) l'influence de celle-ci peut être représentée par une relation analogue à la formule de Petch ([5]) :

$$m = m_1 - n D^{-\frac{1}{2}},$$

où m_1 constant pour une température donnée, prend des valeurs plus élevées avec l'abaissement de la température. Étant donné les valeurs presque égales du coefficient n à différentes températures d'essai, tous les résultats envisagés peuvent être traduits par une seule formule

$$\frac{m}{m_1} = 1 - \frac{n}{m_1} D^{-\frac{1}{2}}.$$

La compatibilité de l'évolution de cette relation avec les résultats obtenus par conversion des données de Carreker et Hibbard s'accuse bien dans la figure 3. Celle-ci met en évidence le phénomène, constaté par les auteurs, du caractère linéaire de la relation $m = f(D^{-1/2})$.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

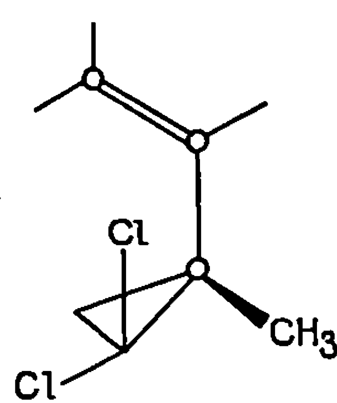
([1]) W. Truszkowski, *Revue de Métallurgie*, 55, 1958, p. 714.
([2]) A. Krupkowski, *Ann. Acad. Pol. Se. Techn.*, 7, 1946, p. 113.
([3]) R. P. Carreker Jr et W. R. Hibbard Jr, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 654.
([4]) W. Truszkowski, *Arehiwum Huinietwa*, 4, 1959, p. 283.
([5]) N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.*, 174, 1953, p. 25.

*(Institut de Métallurgie
de l'Académie Polonaise des Sciences,
Cracovie, Pologne.)*

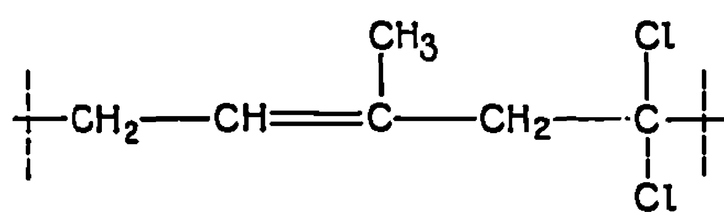
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du méthyl-1 vinyl-1 dichloro-2.2 cyclopropane.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi, Alain Pleurdeau** et **Jean-Claude Brosse**, présentée par M. Georges Champetier.

Le méthyl-1 vinyl-1 dichloro-2.2 cyclopropane a été polymérisé par les acides de Lewis, les catalyseurs Ziegler-Natta et les complexes des métaux de transition. Il a été démontré que la structure cyclopropanique et la double liaison vinylique interviennent simultanément dans cette polymérisation. L'analyse des structures des polymères met en évidence des unités monomères constituées principalement de motifs chlorocyclobuténiques. Ces unités prennent naissance par déhydrochlorations de l'intermédiaire instable. Le taux de conversion en fonction des facteurs de polymérisation a été étudié.

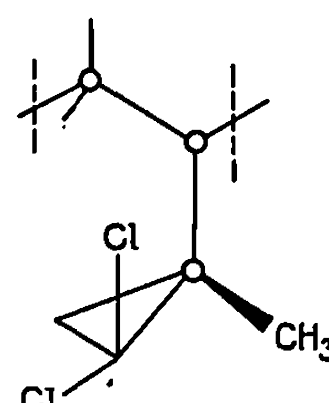
La polymérisation de gemdihaloeyclopropanes a été étudiée [(1), (2)] et l'influence des substituants gemdihalogénés mise en évidence. Les alkyl-dichlorocyclopropanes et phényldichlorocyclopropanes précédemment étudiés ne comportent que des groupements dihalocyclopropyles comme sites réactifs. L'étude de la polymérisation ayant montré qu'il y avait ouverture du cycle, il a paru intéressant d'étudier le comportement d'un momonère qui associerait une double liaison vinylique au noyau cyclopropanique précité. Les orbitales du cyclopropane à caractère *p* prononcé ont la possibilité de recouvrement avec une orbitale π adjacente convenablement orientée (3); ce recouvrement est moins important que celui de deux orbitales *p* dont les axes sont parallèles mais autorise cependant une certaine conjugaison entre le système cyclopropanique et la double liaison vinylique voisine. Les systèmes vinylcyclopropaniques peuvent effectivement donner lieu à des réactions d'addition dy type 1.4 [(4), (5)]. Le méthyl-1 vinyl-1 dichloro-2.2 cyclopropane (I) appartient à ce genre de structure et pour cette raison, sa polymérisation est étudiée.



(I)



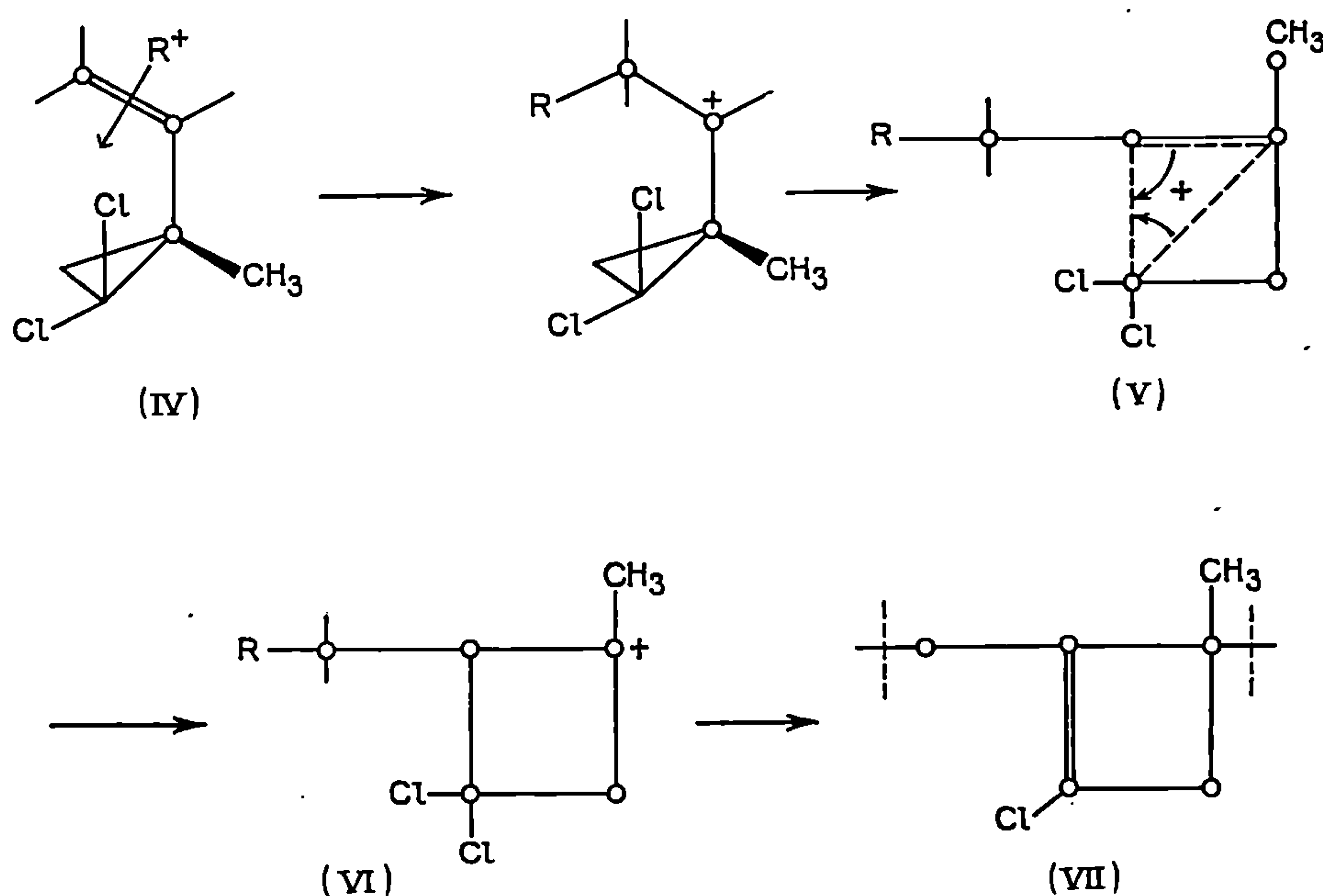
(II)



(III)

Un travail avait déjà été fait en polymérisation radicalaire (6) et une structure (II) avait été proposée par les auteurs. Les polymérisations cationiques et par métaux de transition semblent plus intéressantes. Le monomère (I) est préparé par addition carbénique sur la double liaison méthylée de l'isoprène et polymérisé par une série de catalyseurs catio-

niques et certains complexes de métaux de transition. Dans tous les cas, la formation d'une unité monomère chlorocyclobuténique (VII) est mise en évidence. Les données expérimentales qui ont conduit à cette conclusion sont basées sur la spectroscopie infrarouge et R. M. N. : bandes à 890 cm^{-1} pour la double liaison chlorée, bande à 1 620 cm^{-1} des liaisons C=C, plus faible que pour les doubles liaisons normales, à 1 450 et 1 375 cm^{-1} pour les groupements CH_2 et CH_3; pics à $\delta = 0{,}95$, 1,25 et $2{,}2.10^{-6}$ correspondant respectivement aux protons des méthyles liés à un carbone saturé, des méthylènes normaux et des méthylènes en α d'une double



liaison. La formule brute des polymères obtenus par dosage des C, H et Cl, permet de constater la perte d'une molécule de HCl par molécule de monomère engagée.

La réaction n'est donc pas une simple polymérisation puisqu'elle s'accompagne d'une déhydrochloration par motif. Ceci exclut donc l'obtention d'unité monomère 1.5 de structure (II); d'autre part, l'absence en spectroscopie infrarouge des bandes caractéristiques du cyclopropane à 3 040 et 1 020 cm^{-1} permet d'éliminer l'hypothèse de la polymérisation 1.2 de la double liaison vinylique seule.

Dans le cas du vinylcyclopropane, Ketley ([7]) proposait trois types d'unités monomères, celles-ci correspondant à la polymérisation 1.2 de la double liaison, à l'ouverture du cycle, enfin à un réarrangement conduisant à la formation de motifs cyclobutaniques. Dans la polymérisation cationique de (I), le mécanisme de la figure 2 peut être proposé : dans une première étape, il est admis que l'attaque de la double liaison par le site actif R^+, conduit à un complexe π(IV) qui se réarrange en carbo-

cation cyclobutanique (VI) [par l'intermédiaire de l'ion cyclobutonium (V)]. Celui-ci par déshydrochloration donne naissance principalement à l'unité monomère (VII).

Les polymérisations ont été conduites dans le chlorure de méthylène dans le cas d'initiation par acides de Lewis ($TiCl_4$, $SnCl_4$) et avec le *n*-hexane dans le cas des métaux de transition $R_3Al\text{-}MX_n$ comme initiateurs : $Et_3Al\text{-}TiCl_4$, $Et_3Al\text{-}SnCl_4$, $Bu_3Al\text{-}TiCl_4$, $Bu_3Al\text{-}SnCl_4$, $i\text{Bu}_3Al\text{-}TiCl_4$, $i\text{Bu}_3Al\text{-}SnCl_4$, $Et_3Al\text{-}WCl_6$, $Bu_3Al\text{-}WCl_6$, $i\text{Bu}_3Al\text{-}WCl_6$. Les expériences ont été effectuées à sept températures différentes allant de — 30 à + 80°C et de nombreux essais ont été faits pour suivre le taux de conversion en fonction des concentrations de monomères et de catalyseurs (celles-ci restant assez élevées par rapport aux polymérisations classiques), de la température, du temps (de 6 à 48 h), du rapport Al/M dans le cas des catalyseurs mixtes de métaux de transition (0,4 à 3,5). Le taux de conversion, pour des conditions optimales est plus élevé par catalyse Ziegler que par processus cationique et peut atteindre 80 % (avec $Et_3Al\text{-}TiCl_4$ comme catalyseur). L'élévation de température favorise naturellement la réaction. Les masses moléculaires moyennes en nombre, mesurées par osmométrie sont plus importantes que celles des polymères obtenus à partir des alkyldichlorocyclopropanes étudiés précédemment et de l'ordre de 6 000. La copolymérisation de (I) avec l'isoprène a été réalisée à l'aide de $Et_3Al\text{-}TiCl_4$ et les produits obtenus à partir de quantités égales des deux monomères présentent des taux de chlore variant de 5 à 10 %, ce qui montre une participation importante du monomère (I). Les masses moléculaires mesurées par chromatographie sur gel sont de l'ordre de 20 000 à 100 000.

La polymérisation du méthyl-1 vinyl-1 dichloro-2.2 cyclopropane est susceptible de donner des substances constituées essentiellement par des unités monomères contenant un cycle à quatre carbones. Les réactions d'ouverture de cette unité monomère sont actuellement en cours de réalisation.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) C. P. Pinazzi, A. Pleurdeau et J. C. Brosse, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1032.

(2) C. P. Pinazzi, A. Pleurdeau et J. C. Brosse, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1278.

(3) W. W. Robertson, J. F. Music et F. A. Matsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5260.

(4) R. W. Kierstead, R. Plinstead et B. C. L. Weedon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, p. 3613.

(5) S. Scarel et E. Breuer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6522.

(6) T. Takahashi et I. Yamashita, *J. Polym. Sci.*, B, 3, 1965, p. 251.

(7) D. Ketley, A. J. Berlin, E. Gorman et L. P. Fischer, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 305.

(*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,*
Collège Scientifique Universitaire,
route de Laval,
72 - *Le Mans, Sarthe.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul de la rotativité magnétique des amines saturées et des dérivés chlorés des hydrocarbures saturés.* Note (*) de Mlle **Françoise Lebon** et M. **Robert Locqueneux**, présentée par M. Louis de Broglie.

Encouragés par les résultats numériques satisfaisants que la méthode de variation-perturbation permet d'obtenir dans l'étude de l'effet Faraday des hydrocarbures saturés [(1), (2)] nous avons utilisé cette méthode quantique développée dans [(3), (4), (5)] pour calculer la rotativité moléculaire des amines saturées (primaires, secondaires, tertiaires) et de quelques dérivés chlorés des premiers hydrocarbures saturés.

Tableau I.

Valeurs des rotativités $[\Omega]_M$, *par liaison.*

	C—H (a).	C—H (b).	C—C.	C—N.	N—H.	(c).	C—Cl.	(d).
Longueur de la liaison (Å).....	1,12	1,09	1,54	1,47	1,01	–	1,77	–
$10^5[\Omega]_M$ (C.G.S. rad.) 1 paramètre....	4,86	4,54	2,60	3,14	2,43	1,11	16,75	10,62
$10^5[\Omega]_M$ (C.G.S. rad.) 2 paramètres...	4,71	4,73	2,59	3,01	2,84	1,04	22,67	10,04

(a) (Slater 1); (b) (Slater 2); (c) N (doublet); (d) Cl (doublet).

La rotativité d'une molécule est calculée à partir des grandeurs analogues par liaisons ou doublets (de cœur, libres) en appliquant les relations d'additivité valables lorsque la fonction d'onde de la molécule totale peut être écrite sous forme d'un produit non antisymétrisé de fonctions d'onde partielles décrivant les diverses liaisons ou doublets [(1), (6)].

Tableau II.

Valeurs des roiaiiviiés moléculaires $[\Omega]_M$ *des amines* (en 10^{-5} C.G.S. rad.).

		Calcul à 1 paramètre. CH (Slater 1).	Calcul à 1 paramètre. CH (Slater 2).	Calcul à 2 paramètre. CH (Slater 1).	Calcul à 2 paramètre. CH (Slater 2).	Expérience (*).
Amines primaires saturées :						
CH_3NH_2	aminométhane..........	23,71	22,73	24,31	23,37	14,5
$C_2H_5NH_2$	aminoéthane............	36,04	34,42	36,59	35,02	21,0
$C_3H_7NH_2$	amino-1-propane........	48,38	46,10	48,86	46,67	26,4
$C_4H_9NH_2$	Me-2-amino-1-propane....	60,71	57,79	61,14	58,32	31,8
Amines secondaires saturées :						
$(CH_3)_2NH$	(Me)-aminométhane......	39,01	37,06	39,06	37,18	20,6
$(C_2H_5)_2NH$	(Et)-aminoéthane........	63,68	60,43	63,61	60,48	32,4 et 32,6 (*)
Amines tertiaires saturées :						
$(CH_3)_3N$	(Di-Me)-aminométhane...	54,32	51,39	53,80	50,98	32,5
$(C_2H_5)_3N$	(Di-Et)-aminoéthane.....	91,32	86,45	90,63	85,93	47,4 et 48,8 (*)

(*) Suivant les conditions expérimentales.

TABLEAU III.

Valeurs des rotativités moléculaires $[\Omega_M]$ *des alcanes halogénés* (en 10^{-5} C.G.S. rad.).

		Calcul à 1 paramètre.		Calcul à 2 paramètres.			
		CH (Slater 1).	CH (Slater 2).	CH (Slater 1).	CH (Slater 2).	Expériences.	Références.
CH_3Cl	monochlorométhane	63,19	62,23	66,92	66,98	17,4	(9)
C_2H_5Cl	monochloroéthane	75,51	73,91	78,93	79,03	23,3	»
C_3H_7Cl	monochloropropane	87,83	85,59	90,94	91,08	28,8	»
C_4H_9Cl	monochlorobutane	100,15	97,27	102,95	103,13	34,6	»
$C_5H_{11}Cl$	monochloropentane	112,47	108,95	114,96	115,18	40,3	»
$C_6H_{13}Cl$	monochlorohexane	124,79	120,63	126,97	127,23	45,9	»
$C_8H_{17}Cl$	monochlorooctane	149,43	143,99	150,99	151,33	57,0	»
CH_2Cl_2	dichlorométhane	106,98	106,33	115,28	114,65	24,4	(10)
$CHCl_3$	chloroforme	150,74	150,41	163,21	162,89	32,2	»
CCl_4	tétrachlorure de carbone	194,49	–	211,13	–	38,0	»
$C_2H_4Cl_2$	dichloro-1.1-éthane	119,31	118,01	127,56	126,30	30,4	»
	dichloro-1.2-éthane	»	»	»	»	30,5	»
$C_2H_3Cl_3$	trichloro-1.1.1-éthane	163,07	162,10	175,48	174,54	37,8	»
	trichloro-1.1.2-éthane	»	»	»	»	37,2	»

Chaque fonction d'onde de liaison ou de doublet est écrite sous la forme approchée d'un produit de deux combinaisons linéaires d'orbitales atomiques de Slater [7], les atomes de carbone, de chlore ou d'azote sont supposés être dans l'état d'hybridation tétraédrique sp^3.

Les calculs ont été effectués pour la longueur d'onde $\lambda = 5\,780$ Å.

Pour les amines, l'accord entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques est satisfaisant tandis que seul l'ordre de grandeur est obtenu pour les dérivés chlorés. Ce désaccord peut être dû à une surestimation de la contribution apportée par les doublets libres du chlore, dont l'excès est sans doute dû plus à l'usage d'orbitales de Slater pour les électrons de la couche M, qu'à l'écart entre l'hybridation réelle du chlore et l'hybridation sp^3.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) P. Smet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2173.
(2) P. Smet, *Intern. J. Quantum Chem.*, III, 1969, p. 593.
(3) P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3123.
(4) P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3319.
(5) P. Smet, *Intern. J. Quantum Chem.*, III, 1969, p. 417.
(6) R. Daudel, F. Gallais et P. Smet, *Intern. J. Quantum Chem.*, I, 1967, p. 873.
(7) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.
(8) F. Gallais et D. Voigt, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 942.
(9) D. Voigt et F. Gallais, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2892.
(10) R. de Mallemann, *Constantes sélectionnées : pouvoir rotatoire magnétique*, Hermann, Paris, 1951.

(*Département de Physique fondamentale*,
B.P. n° 36, 59-*Lille*, *Nord*.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du fluorure ternaire* $AlMnF_5$. Note (*) de MM. **Alexandre Rimsky**, **Jean Thoret** et **William Freundlich**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude du système AlF_3-MnF_2 par analyse thermique différentielle et diffraction de rayons X, a mis en évidence une phase ternaire $AlMnF_5$. Elle se décompose par réaction péritectique à 875°C. Les monocristaux de cette phase sont obtenus en chauffant le mélange équimoléculaire des deux fluorures au-dessous de la température de décomposition pendant une durée prolongée; ils se présentent sous forme de prismes transparents à base de losanges.

L'étude du cristal aux rayons X a permis de déterminer les paramètres de la maille orthorhombique : $a = 9{,}54$ Å, $b = 9{,}85$ Å et $c = 3{,}58$ Å. La densité $d = 3{,}52$ conduit à un nombre de groupements formulaires $Z = 4$.

L'existence des seules conditions de réflexion telles que :

$$k + l = 2n \text{ pour } (hkl) \quad \text{et} \quad h = 2n \; (l = 2n) \text{ pour } (h0l),$$

d'une part et le test de Philipp et Rogers [2] révélant l'absence de centre de symétrie d'autre part, sont compatibles avec le groupe de recouvrement *Ama* 2 de classe *mm* 2.

Tableau.

Atomes.	Positions de Wyckoff.	*x*.	*y*.	*z*.	B(Å²).
Mn	2*a*	0,000	0,000	0,499	—1,355
Al	*mb*	0,250	0,204	0,022	—0,250
F_3	1*c*	0,250	0,196	0,482	0,998
F_1	1*c*	0,115	0,329	0,050	0,278
F_2	1*c*	0,112	0,062	0,000	—1,563

Les positions particulières des atomes de manganèse et d'aluminium ont été déduites de l'étude du diagramme vectoriel de Patterson :

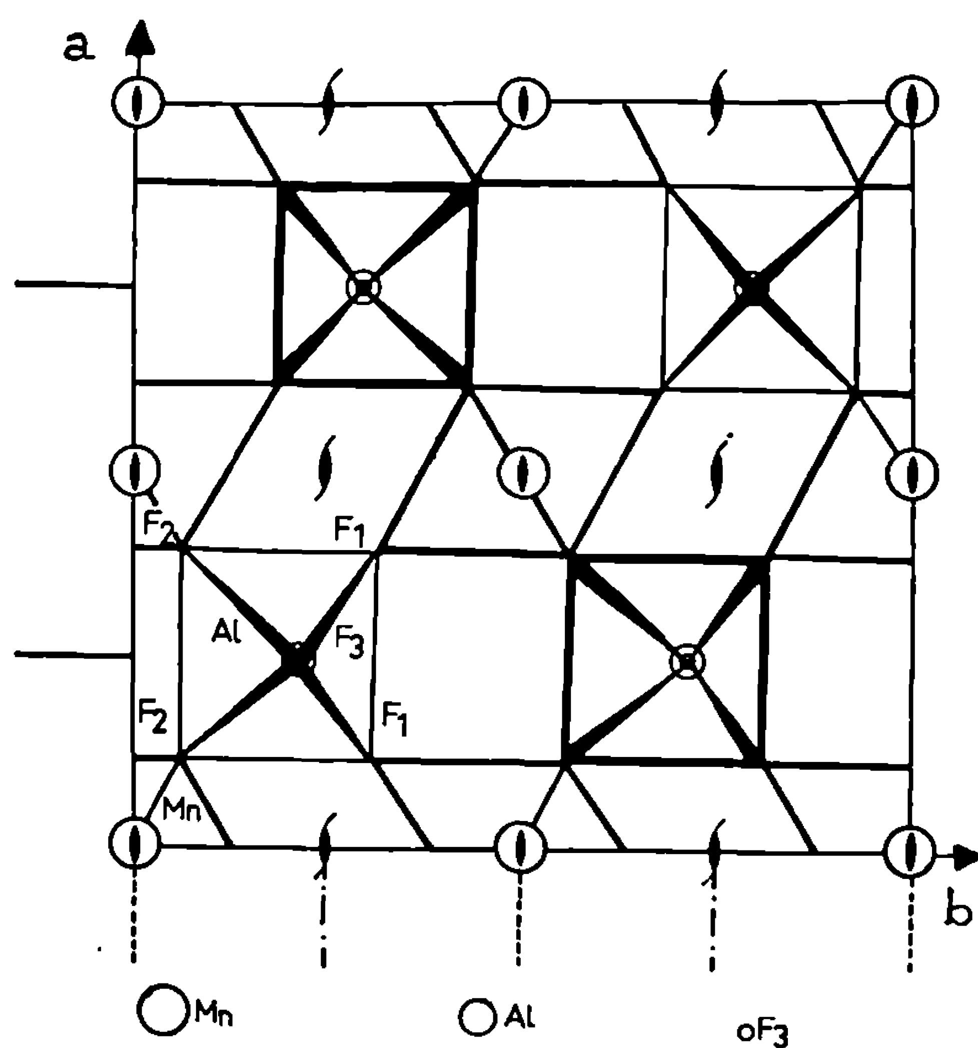
— L'atome de manganèse se place en (0; 0; 0,499) avec la symétrie ponctuelle 2; sa multiplicité est 4.

— L'atome d'aluminium se place en (0,250; 0,204, 0, 022) avec la symétrie ponctuelle *m*; sa multiplicité est 4.

Cette structure a été affinée au moyen du programme d'essai et contrôle de Rimsky et Borène [3], avec l'introduction du facteur d'agitation ther-

mique isotrope. Le coefficient de validité des cristallographes a été abaissé à la valeur de 0,155 sur l'ensemble des strates *hk*0 et *hkl* : soit 87 réflexions indépendantes.

L'atome de manganèse en (0; 0; 0,499) de symétrie ponctuelle 2, est entouré de 6 atomes de fluor situés aux sommets d'un octaèdre presque régulier, les atomes de fluor lui sont liés à des distances respectives de 2,09 et 2,06 Å. Les 2 atomes de fluor F_1 entourés chacun d'un atome de manganèse et d'un atome d'aluminium, échangent 1/2 de valence électrostatique



Projection de la structure sur le plan (001).

avec chacun d'eux. Les 4 atomes de fluor F_2 entourés chacun par 2 atomes de manganèse et 1 atome d'aluminium, échangent 1/4 de valence électrostatique avec 1 atome de manganèse et 1/2 de valence électrostatique avec 1 atome d'aluminium, respectant ainsi l'électroneutralité de l'édifice octaédrique (MnF_6).

L'atome d'aluminium en (0,250; 0,204; 0,022) de symétrie ponctuelle *m*, est également entouré de 6 atomes de fluor situés aux sommets d'un octaèdre, presque régulier, les atomes de fluor F_1, F_2, F_3 lui sont liés à des distances respectives de 1,79, 1,92 et 1,71 Å. Les atomes de fluor F_3 entourés chacun de 2 atomes d'aluminium échangent 1/2 de valence électrostatique avec chacun d'eux.

Les octaèdres de fluor entourant les atomes de manganèse et d'aluminium sont liés par leurs sommets, lesquels se trouvent placés, soit entre

2 atomes : 1 de manganèse et 1 d'aluminium, soit entre 3 atomes : 2 de manganèse et 1 d'aluminium (*figure*).

(*) Séance du 5 Janvier 1970.

(1) J. C. Cousseins, A. Erb et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 717.
(2) Rogers, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 210.
(3) Borène, *Thèse*, Paris, 1967, n° C.N.R.S.A.O. 1121.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e
et *Laboratoire de Minéralogie*
et Cristallographie
associé au C.N.R.S.,
9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de* $La_6MnSi_2S_{14}$. Note (*)
de MM. **Gaston Collin** et **Pierre Laruelle**, présentée par M. Jean Wyart.

On décrit la structure de $La_6MnSi_2S_{14}$, hexagonale de groupe spatial $P\,6_3$, étudiée sur monocristal. Les coordinences sont de 8 pour le lanthane, de 4 pour le silicium et de 6 pour le manganèse qui se trouve placé en désordre statistique dans les octaèdres disposés le long de l'axe sénaire. Le facteur R final avec tous les atomes en agitation thermique anisotrope est de 0,056. Cette structure se rattache au type $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$.

Le composé $La_6MnSi_2S_{14}$ appartient à la famille de chalcogénures ternaires hexagonaux de formule générale $L_6B_2C_2X_{14}$, de groupe spatial $P\,6_3$, type $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$ (1). Nous avons obtenu des monocristaux par chauffage à 1350°C d'un mélange de La_2S_3 et de MnS maintenu dans un courant d'hydrogène sulfuré entraînant du sulfure de silicium SiS_2. Ce sont des aiguilles rouges, transparentes, allongées selon l'axe sénaire. La maille hexagonale a pour paramètres : $a = 10{,}36$ Å et $c = 5{,}73$ Å et contient une masse formulaire. Les intensités intégrées de 10 strates (de HK 0 à HK 9) ont été enregistrées par la méthode de Weissenberg avec les radiations K_α du molybdène, ce qui nous a fourni 489 réflexions indépendantes.

Les positions respectives des atomes de lanthane, de soufre et de silicium ont été obtenues par affinement en partant des positions correspondantes du cérium, du soufre et de l'aluminium dans la structure isotype $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$. Nous avons ensuite placé l'atome de manganèse en désordre statistique sur l'axe sénaire en position 2 *a* de $P\,6_3$.

Le tableau I rassemble les valeurs des coordonnées des différents atomes; les écarts-types restent voisins de 0,001 pour toutes les valeurs, sauf pour la cote du manganèse : $\sigma_z = 0{,}01$.

Tableau I.

Positions atomiques.

	x.	*y*.	*z*.
6 La en 6*c*............	0,123	0,358	0,25
6 S 1 en 6*c*............	0,083	0,245	0,758
6 S 2 en 6*c*............	0,409	0,524	0,523
2 Si en 2*b*...........	1/3	2/3	0,664
2 S 3 en 2*b*...........	1/3	2/3	0,028
1 Mn en 2*a*...........	0	0	0,014

Nous avons ensuite poursuivi l'affinement sur les facteurs d'agitation thermique anisotropes de tous les atomes de l'unité asymétrique en tenant compte des conditions restrictives imposées par les positions spéciales 2 *a* et 2 *b* du groupe spatial $P\,6_3$. Une série de huit cycles nous a conduits à adopter les valeurs indiquées dans le tableau II. Le facteur R a atteint finalement la valeur de 0,056.

Par rapport au composé isotype $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$, on note un certain nombre de différences qui sont en relation avec les écarts de paramètres observés entre les deux mailles ($a = 10,05$ Å, $c = 6,08$ Å pour $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$, contre 10,36 et 5,73 Å respectivement pour $La_6MnSi_2S_{14}$). Les cavités formées par les atomes de soufre et dans lesquelles viennent se loger les différents cations sont en effet nettement déformées quand on passe d'une structure à l'autre.

TABLEAU II.

Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

	B_{11}.	B_{22}.	B_{33}.	B_{12}.	B_{13}.	B_{23}.
Lanthane......	0,001 77	0,001 43	0,005 76	0,000 81	0,000 24	0,000 15
Soufre 1.......	0,001 23	0,002 04	0,005 57	0,000 62	0,000 09	0,000 65
» 2.......	0,000 92	0,000 32	0,007 26	0,000 30	0,000 12	0,000 27
Silicium.......	0,004 11	0,004 11	0,002 17	0,002 055	0,	0,
Soufre 3.......	0,004 06	0,004 06	0,002 59	0,002 03	0,	0,
Manganèse.....	0,001 03	0,001 03	0,016 76	0,000 515	0,	0,

En ce qui concerne l'atome de terre rare la coordinence du lanthane est égale à 8 dans $La_6MnSi_2S_{14}$ avec des distances La-S comprises entre 2,86 et 3,10 Å (valeur moyenne : 2,99 Å), tandis que dans le composé $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$ la coordinence du cérium est seulement de 7. En fait, dans les deux cas, l'atome de terre rare possède 8 atomes de soufre voisins. Dans $La_6MnSi_2S_{14}$ le plus éloigné d'entre eux forme une liaison de 3,10 Å, sensiblement parallèle à l'axe $\vec{c}$, dont la longueur est équivalente à celle des autres distances La-S. Dans $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$, par contre, la distance Ce-S correspondante est de 3,56 Å et comme la valeur moyenne des distances Ce-S est égale à 2,93 Å, elle ne peut pas être considérée comme une liaison du même type.

Cette différence apparaît nettement dans les listes suivantes, où les distances homologues (en angströms), dans les deux composés sont disposées en regard :

$La_6MnSi_2S_{14}$......	2,87	2,89	2,90	3,00	3,01	3,04	3,09	3,10
$Ce_6Al_{10/3}S_{14}$	2,88	2,90	2,91	2,83	2,99	3,03	2,93	3,56

Une différence analogue se manifeste dans les empilements le long des axes ternaires. Dans $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$, la déformation du tétraèdre Al-S 4, avec trois liaisons Al-S nettement allongées, conduit à une valeur élevée du paramètre c. Dans $La_6MnSi_2S_{14}$, au contraire, les deux types de liaisons Si-S se rapprochent au point de former un tétraèdre Si-S 4 presque parfait avec trois liaisons symétriques de 2,14 Å et la quatrième de 2,10 Å.

Considérons maintenant la position de l'atome situé sur l'axe sénaire. Dans $La_6MnSi_2S_{14}$ l'atome de manganèse occupe pratiquement le centre de l'octaèdre de soufre avec trois liaisons Mn-S de 2,63 Å et les trois autres de 2,67 Å, ce qui est en accord avec sa coordinence 6 toujours observée

dans les sulfures. Dans $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$, l'atome d'aluminium II se trouve placé de façon asymétrique dans les octaèdres du fait de sa tendance à la tétracoordinence. Plusieurs études sont actuellement en cours pour essayer de déterminer sur d'autres composés du même type la façon dont se placent dans ces octaèdres de l'axe sénaire d'autres atomes normalement tétracoordinés tels que le cuivre dans $La_6Cu_2Si_2S_{14}$ ou le zinc dans $La_6Zn_2Al_2S_{14}$.

Après cette étude cristallographique on peut assigner à ce sulfure ternaire la formule $La_6(Mn_1\square)\,Si_2S_{14}$ en accord avec la formule générale de ces composés $L_6B_2C_2X_{14}$. Cette structure peut se décrire ainsi que la précédente comme formée de deux séries d'empilements alignés selon $\vec{c}$ et composés, l'un de tétraèdres Si-S 4 le long des axes ternaires, l'autre d'octaèdres $Mn_{0,5}$-S 6 décalés d'un quart de maille en *c*, ces deux rangées parallèles étant reliées entre elles par des polyèdres La-S 8.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) D. DE SAINT-GINIEZ, P. LARUELLE et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1029.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C.N.R.S.
et Laboratoire de Physique
de la Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du solvate* $HgBr_2.2C_4H_8O_2$. Note (*) de M. MICHEL FREY, présentée par M. Jean Wyart.

La structure cristalline du composé $HgBr_2.2C_4H_8O_2$ a été déterminée à l'aide des rayons X. Le facteur résiduel R = 0,079 a été calculé en tenant compte de l'agitation anisotrope des atomes de mercure et de brome. La structure peut se décrire comme un empilement de couches formées par les molécules $HgBr_2$ et dioxanne. Les couches sont perpendiculaires à [001].

La connaissance de la structure cristalline du solvate $HgBr_2.2C_4H_8O_2$ est nécessaire pour rendre compte du phénomène d'orientation des cristaux de bromure sur ceux des solvates lors de la décomposition ménagée du solvate.

Les composés d'addition du bromure mercurique avec le dioxanne ont été isolés et caractérisés chimiquement par Brand ([1]), Rheinboldt ([2]) et Crenshaw ([3]). Le premier auteur mentionne l'existence du composé $HgBr_2.2C_4H_8O_2$, les autres auteurs ont isolé $HgBr_2.C_4H_8O_2$.

Les cristaux de dioxannate de bromure mercurique que nous avons étudiés ont été préparés par évaporation à température ambiante, d'une solution saturée de bromure mercurique dans le dioxanne. Leur composition chimique ($HgBr_2.2C_4H_8O_2$), déterminée par perte de poids et par dosage du carbone sur des microcristaux ne comportant pas d'inclusions, a été confirmée lors de la détermination de la structure cristalline à l'aide des rayons X.

En raison de leur instabilité à l'air les échantillons utilisés pour les enregistrements ont été conservés sous atmosphère de vapeur saturante de leur solution dans des tubes scellés en verre de Lindemann.

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES :

$a = b = 7,454 \pm 0,003$ Å,
$c = 12,439 \pm 0,007$ Å,
$D_c = 2,58$ g/cm³, $Z = 2$,
$D_{obs} = 2,54$ g/cm³;
Groupe spatial : $I4/m$.

Les valeurs des paramètres ont été déterminées par une méthode de moindres carrés en indexant 32 valeurs de $\sin\theta$ obtenues par des clichés de poudre Debye-Scherer. Les incertitudes sur les paramètres ont été calculées au seuil de probabilité 0,05 (test de Student). La densité a été mesurée par pienométrie dans l'orthoxylène.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE ET AFFINEMENT. — Les intensités de 126 réflexions des plans $(001)_i^*$ ($i = 0, 1, 4, 5$) et 261 réflexions indépendantes $(010)_j^*$ ($j = 0, 1, 2$) ont été enregistrées avec λ MoK$_\alpha$ à l'aide d'une chambre de précession « Nonius » munie d'un dispositif intégrateur et ensuite microphotométrées ou estimées visuellement.

Les intensités des strates $(001)_2^*$ et $(001)_3^*$ sont trop faibles pour être observées. Ceci a été confirmé par le calcul des facteurs de structure correspondant à ces taches.

Les dimensions des cristaux qui présentaient le pinacoïde { 001 } et la bipyramide { 101 } étaient en moyenne celles de cubes de 0,25 mm de côté. Les corrections de Lorentz-polarisation ont été effectuées sur ordinateur. Les effets de l'absorption n'ont pas été corrigés.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope a été conduit par des sections de la série différence effectuées au niveau de chaque atome suivant la méthode indiquée par Lipson-Cochran (1953) [4].

Un affinement des coordonnées atomiques, des facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes légers et des facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds a été effectué par une méthode de moindres carrés suivant le programme SFLS 5 de Prewitt [5]. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau.

Le facteur de confiance

$$R=\frac{\sum||F_0|-|F_c||}{\sum|F_0|}=0{,}079.$$

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques (× 10⁴) des atomes et facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de carbone et d'oxygène.

	x.	y.	z.	B (Å²).
Hg	0	0	0	
Br	0	0	1956 (4)	
O	1265 (51)	3583 (49)	0	6,0 (8)
C	997 (42)	4719 (39)	935 (29)	4,5 (6)

TABLEAU II.

Facteur d'agitation thermique anisotrope (× 10⁴) des atomes de mercure et de brome.

$f = f_0 \exp(-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})$.

	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{12}.	β_{13}.	β_{23}.
Hg	104 (3)	104 (3)	27 (1)	0	0	0
Br	180 (8)	180 (8)	44 (4)	0	0	0

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE. — La structure peut se décrire comme un empilement de couches de $HgBr_2$ liés entre eux par des ponts formés par le dioxanne. Ces couches sont perpendiculaires à [001].

Les atomes de mercure sont entourés par un octaèdre formé des deux atomes de brome de la molécule et de quatre oxygènes des cycles dioxanne.

Les liaisons intramoléculaires sont conformes à celles indiquées dans la littérature pour les composés purs.

Pour la molécule $Hg\text{-}Br_2$:

$$Hg\text{-}Br = 2,433 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

Pour les cycles :

$$O\text{-}C_1 = 1,45 \pm 0,04 \text{ Å},$$
$$C_1\text{-}C_2 = 1,54 \pm 0,04 \text{ Å},$$
$$\widehat{C_4 O C_1} = 106^\circ \pm 2^\circ,$$
$$\widehat{O C_1 C_2} = 106^\circ \pm 2^\circ.$$

La liaison

$$Hg\ldots O = 2,83 \pm 0,04 \text{ Å}.$$

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) K. Brand et I. Türck, *Pharm. Zentrahalle*, 77, 1936, p. 591.
(2) H. Rheinboldt, A. Luycken et H. Schittmann, *J. Prakt. Chem.*, 149, 1937, p. 30.
(3) J. L. Crenshaw, A. C. Cope, N. Finkelstein et R. Rocan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2308.
(4) H. Lipson et W. Cochran, *The determination of Crystal Structures*, London, 1953.
(5) C. T. Prewitt, *Fortran IV full matrix cristallographie least squares program SFLS* 5, 1966.

(*Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie,*
Faculté des Sciences,
Université, Esplanade de la Paix,
14-*Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire eau-fluorure d'ammonium.* Note (*) de MM. **Aymond Tranquard** et **Georges Coffy**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire H_2O-NH_4F a été entièrement tracé. Outre le monohydrate, un hydrate nouveau, 4 NH_4F, H_2O se manifeste. La zone de cristaux mixtes terminale du côté de la glace s'étend jusqu'à 29 % de NH_4F. De plus, une nouvelle zone de cristaux mixtes est mise en évidence.

Le système binaire eau-fluorure d'ammonium a déjà retenu l'attention de plusieurs auteurs. En 1945, Yatlov et Poliakova ([1]) étudient la région diluée du système et notent l'existence d'un hydrate NH_4F, H_2O présentant une fusion non congruente à — 16,8°C et donnant avec la glace une eutexie à — 26,5°C. Brill et S. Zaromb, en 1954, rassemblent des mesures qui montrent l'existence d'une zone de cristaux mixtes entre la glace et le fluorure d'ammonium ([2]), zone dont ils fixent un peu plus tard l'étendue maximale à 10 % en poids de NH_4F dans la solution solide ([3]). Labowitz et Westrum ([4]) trouvent également une zone de cristaux mixtes et un monohydrate mais ils modifient les valeurs numériques, notamment les températures invariantes. Treshckov ([5]), par l'étude des courbes de refroidissement, retrouve le monohydrate et un second hydrate dont il ne peut préciser la formule.

Nous avons donc repris l'étude du binaire dans sa totalité. Les mesures d'analyse thermique à basse température ont été conduites à l'aide d'un appareil permettant de travailler sous agitation intense ([6]). Des mesures très précises de solubilités ont été rendues nécessaires dans ce domaine de température et effectuées par des techniques précédemment mises au point ([7]). Aux températures plus élevées, comprises entre la température ordinaire et le point de fusion du fluorure d'ammonium, ce sel a tendance à se décomposer et la phase gazeuse s'enrichit progressivement en ammoniac. Il faut alors avoir recours aux techniques récemment mises au point au laboratoire, permettant de travailler pratiquement sans volume mort ([8]).

Le tracé des courbes de solidus ainsi que la composition des phases solides ont été déterminés par des analyses de cristaux soigneusement essorés. Un terme correctif, tenant compte de l'eau-mère résiduelle, est évalué par la méthode de l'impureté radioactive ([9]) avec comme traceur $^{137}Cs^*$. Enfin, les courbes de solidus ont été confirmées par la dilatométrie dans l'hexane normal, un accident très net apparaissant lorsque, au réchauffage de cristaux de composition donnée, on passe du domaine à une phase (solution solide), au domaine à deux phases (solution solide + liquide).

L'ensemble des résultats obtenus aux températures inférieures à 0°C est porté sur la figure 1. Les compositions sont pondérales (NH_4F %).

La courbe de solidus aboutit au point D de coordonnées : 29 % et — 28,7°C. Cette courbe souligne le très bon accord entre les points obtenus par la méthode de l'impureté radioactive et les résultats de la dilatométrie. Par contre, elle conduit à admettre une étendue du domaine

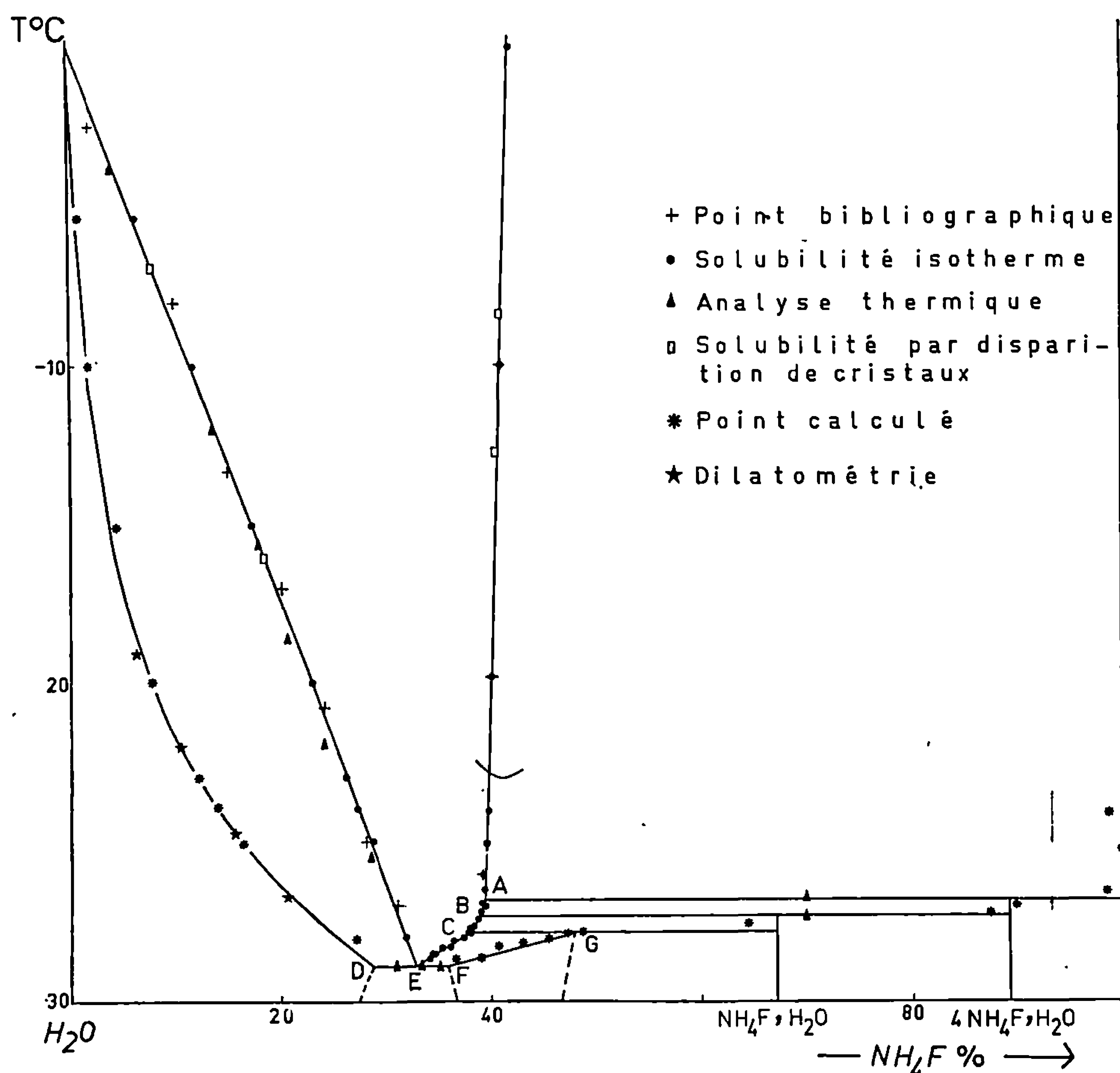


Fig. 1.

de la solution solide riche en glace beaucoup plus grand que celle prévue par Brill et Zaromb ([2]).

Le point eutectique E de coordonnées : 33,0 % NH_4F ; — 28,7°C [valeurs en bon accord avec Labowitz et Westrum ([4])], se trouve sur un minuscule palier eutectique DF, s'étendant sur quelques unités de l'échelle des compositions. La courbe de liquidus EC correspond non au monohydrate mais à une nouvelle zone de cristaux mixtes. La composition des cristaux en équilibre avec le liquide à une température donnée est calculée par la méthode de « l'impureté radioactive », ce qui permet de déterminer sans ambiguïté la courbe de solidus FG. L'existence de cette zone de cristaux mixtes explique les difficultés d'interprétation de Treshckov ([5]).

Du point C, de coordonnées : 38,0 % NH_4F et — 27,8°C, au point B de coordonnées : 39,2 % NH_4F et — 27,3°C, on trouve la courbe de liquidus du monohydrate NH_4F, H_2O s'étendant sur un petit domaine de 0,5 degré. De B à l'invariant A (39,5 % et — 26,8°C) s'étend également sur 0,5°C,

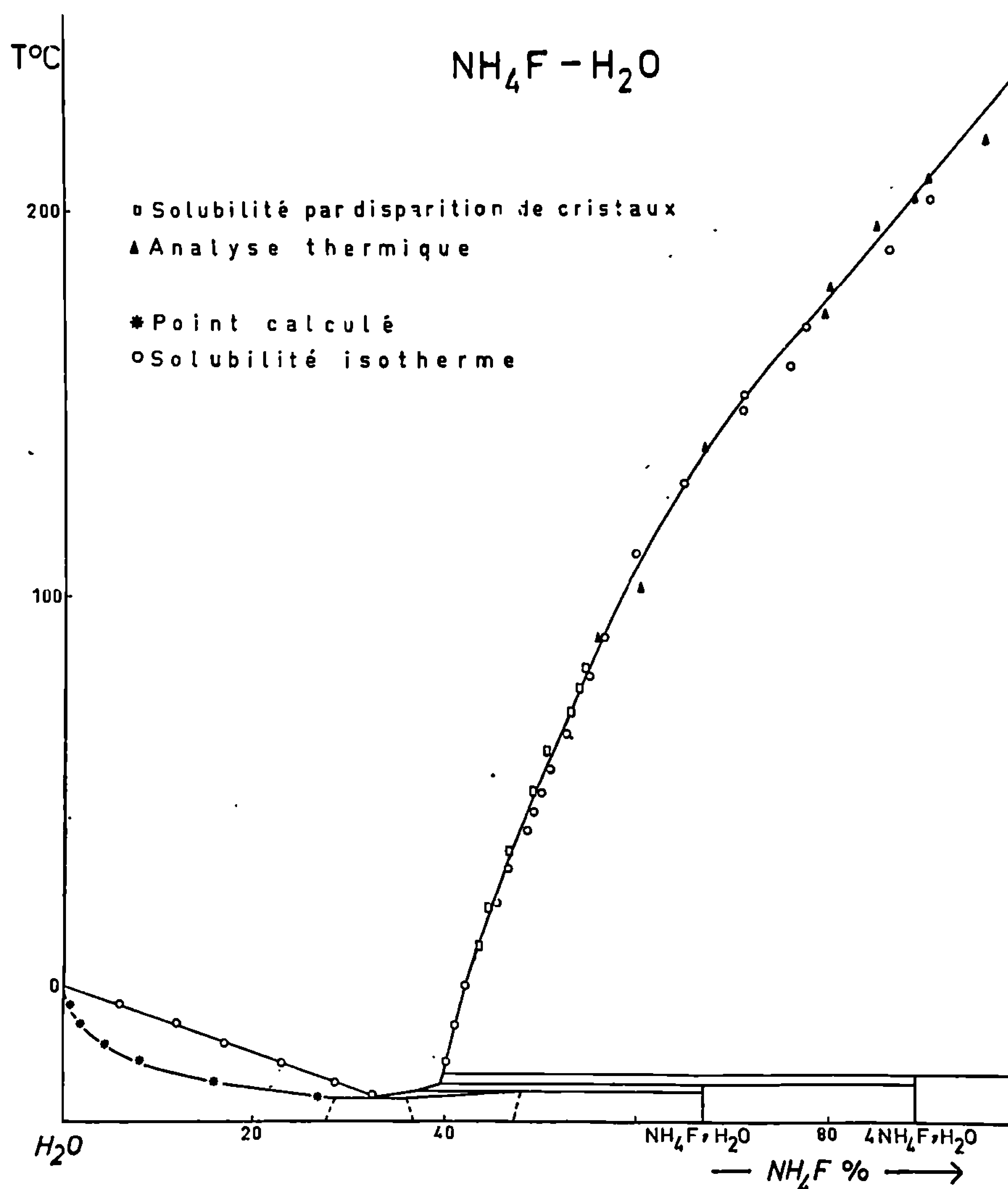


Fig. 2.

une petite branche de liquidus relative à une nouvelle espèce 4 NH_4F, H_2O.

Une vue générale de l'ensemble du diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire $NH_4F—H_2O$ est présentée par la figure 2. La courbe de solubilité du fluorure anhydre a été déterminée jusqu'au point de fusion du sel en opérant sous pression de vapeur saturante dans l'appareil de Rollet et Bouaziz ([10]).

La température de fusion de NH_4F ne peut être atteinte sous la pression atmosphérique, la tension de vapeur du solide devenant très importante et la décomposition du fluorure en fluorure acide et ammoniac très marquée. Une détermination de la température de fusion dans un appareil « sans volume mort » sous pression comprise entre quelques bars et 2 500 bars, extrapolée pour la pression atmosphérique, a conduit dans un précédent travail à la valeur 237,5°C (7).

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) V. S. Yatlov et E. M. Poliakova, *J. Gen. Chem.* (U.R.S.S.), 15, 1945, p. 724.
(2) R. Brill et S. Zaromb, *Nature*, 173, 1954, p. 316.
(3) S. Zaromb et R. Brill, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 895.
(4) L. C. Labowitz et E. F. Westrum, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 403 et 408.
(5) A. G. Treshckov, *Dokl. Moskov. Sel. Skokhoy. Akad.*, 64, 1961, p. 189.
(6) A. Tranquard, G. Coffy et M. J. Boinon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2608.
(7) A. Tranquard, *Rev. Chim. min.*, 2, 1965, p. 435.
(8) R. Cohen-Adad, A. Tranquard et A. Marchand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 65.
(9) R. Cohen-Adad, J. C. Ferlin et A. Tranquard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 71.
(10) R. Bouaziz, *Ann. Chim.*, 1961, p. 345.

(*Laboratoire de Physicochimie minérale,*
associé au C.N.R.S. n° 116,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale des solutions solides formées dans les systèmes* MS_2-CdS-Ln_2S_3 (M = Si, Ge) (Ln = La... Gd). Note (*) de M. **Guy Perez** et Mme **Monique Darriet**, présentée par M. Henri Moureu.

Les structures cristallines des phases $Ln_6CdGe_2S_{14}$ et $Ln_6CdSi_2S_{14}$ ont été déterminées à l'aide d'un programme de calcul inédit permettant d'utiliser toutes les données relevées sur le diffractogramme. Ces composés cristallisent dans le système hexagonal et sont isotypes de $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$. La nature des solutions solides $Ln_6Ge_{2,5-y/2}\square_{1,5-y/2}Cd_yS_{14}$ et $Ln_6Si_{2,5-y/2}\square_{1,5-y/2}Cd_yS_{14}$ a été précisée, y représentant le taux de substitution du cadmium par le germanium ou le silicium.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons montré l'existence dans les systèmes GeS_2-CdS-Ln_2S_3 et SiS_2-CdS-Ln_2S_3 d'une série de phases isotypes possédant une structure hexagonale de formules $Ln_6CdGe_2S_{14}$ et $Ln_6CdSi_2S_{14}$. Ces phases sont isotypes de $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$ dont la structure a été récemment déterminée par D. de Saint-Giniez, J. Flahaut et P. Laruelle ([2]).

Nous avons montré qu'il était possible de substituer tout ou partie du cadmium par du silicium ou du germanium au sein de ces phases. Une étude cristallographique était nécessaire pour déterminer de façon univoque la nature de ces solutions solides.

Nous avons entrepris l'étude cristallographique sur la phase relative au praséodyme. Comme nous l'avons montré précédemment ([1]) il existe une solution solide continue entre $Pr_6Ge_{2,5}S_{14}$ et $Pr_6CdGe_2S_{14}$ de formule $Pr_6Ge_{2,5-y/2}\square_{1,5-y/2}Cd_yS_{14}$, y représentant le taux de substitution du germanium par le cadmium au sein de la phase $Pr_6Ge_{2,5}S_{14}$. Nous avons entrepris l'étude structurale sur la phase limite correspondant à $y = 1$.

TABLEAU.

Coordonnées réduites pour $Pr_6CdGe_2S_{14}$.

Atomes.	x.	y.	z.	B(Å)².	Position.
Pr	0,3630	0,1309	0,2527	0,01	6 *c*
S_1	0,2577	0,0891	0,7875	1,10	6 *c*
S_2	0,5179	0,4183	0,4845	1,20	6 *c*
S_3	2/3	1/3	0,0345	0,4	2 *b*
Ge	2/3	1/3	0,6680	1,30	2 *b*
Cd	0	0	0,5060	1,20	2 *a*

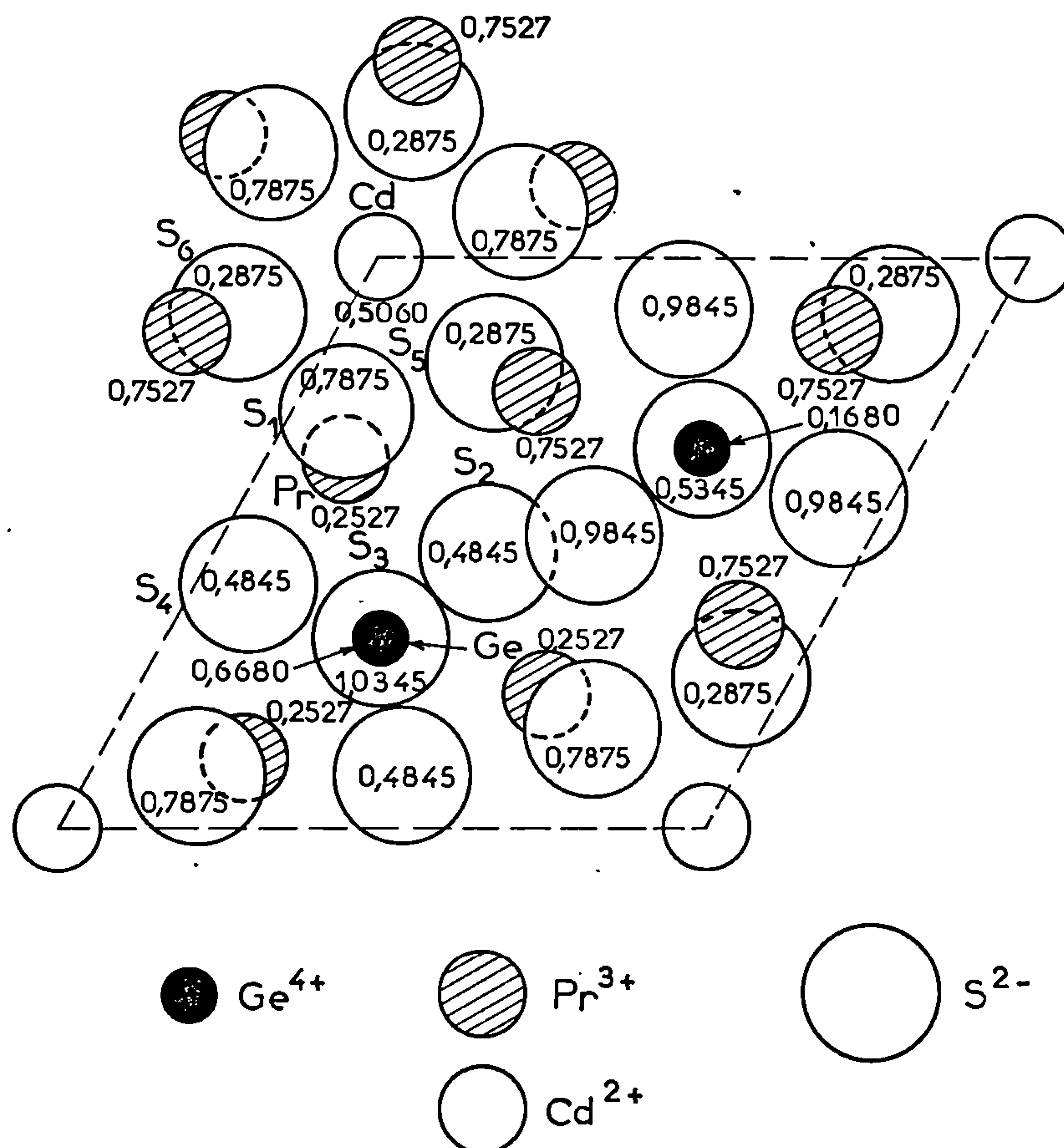
Distances interatomiques dans $Pr_6CdGe_2S_{14}$ (en Å).

Pr-S_1	3,22	Pr-S_3	3,00	S_1-S_6	3,74
Pr-S'_1	2,84	Ge_1-S_2	2,34	S_1-S'_3	3,90
Pr-S_5	2,86	Ge_1-S_3	2,11	S_2-S_4	3,72
Pr-S_6	2,96	S_1-S_5	3,72	Cd-S_5	2,74
Pr-S_2	2,87	S_1-S_4	3,70	Cd-S_6	2,82
Pr-S_4	2,77	S_1-S_2	3,53		

S'_1 et S'_3 : atomes S_1 et S_3 de la maille suivante.

$Pr_6CdGe_2S_{14}$ cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres : $a = 10,210 \pm 0,004$ Å, $c = 5,770 \pm 0,002$ Å. Le groupe d'espace est P 6_3, C_6^6.

La structure a été déterminée à partir du diffractogramme à l'aide d'un programme de calcul inédit mis au point au laboratoire en collaboration avec M. Saux (3). Les calculs ont été effectués sur ordinateur « I.B.M. » 1130.



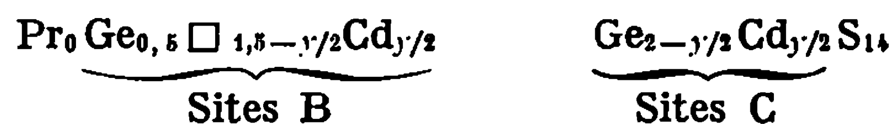
Projection de la structure de $Pr_6CdGe_2S_{14}$ sur le plan 001 (les valeurs indiquées sont celles des cotes sur l'axe *c*).

Après plusieurs cycles d'affinement le facteur de reliabilité R décroît jusqu'à la valeur 0,057. Cette très faible valeur du coefficient de reliabilité justifie les coordonnées réduites qui sont rassemblées dans le tableau, ainsi que les distances interatomiques.

La projection de la structure est donnée à la figure 1. Cette structure entre dans le cadre plus général d'une structure dont la formule générale est $A_6B_2C_2S_{14}$ et dans laquelle le site A est heptacoordiné et entièrement occupé par l'ion lanthanidique, le site B est octaédrique et peut être partiellement vacant, le site C est tétraédrique et totalement occupé. La solution solide correspond à la substitution du germanium des sites B

de $Pr_6Ge_{0,5}Ge_2S_{14}$ par le cadmium, les sites C restant toujours totalement occupés par des atomes de germanium.

Des calculs ont été effectués également dans l'hypothèse d'une substitution simultanée et statistique au sein des sites B et C. Une telle hypothèse conduisait à la répartition suivante :



$$\underbrace{Pr_6Ge_{0,5}\square_{1,5-y/2}Cd_{y/2}}_{\text{Sites B}} \quad \underbrace{Ge_{2-y/2}Cd_{y/2}S_{14}}_{\text{Sites C}}$$

Le calcul conduit à un facteur de reliabilité de 0,07.

L'étude structurale de cette phase confirme donc que la substitution s'effectue uniquement dans les sites B.

Une étude identique effectuée sur la série du silicium montre également la préférence marquée de ce dernier pour les sites tétraédriques, la totalité du silicium se trouvant en effet dans les sites C au sein de la phase $Ln_6CdSi_2S_{14}$ ($R = 0,07$ pour la phase relative au gadolinium). La substitution du cadmium par le silicium est ici beaucoup plus difficile, elle n'est possible que lorsque le rayon ionique de la terre rare est suffisamment petit. Pour les lanthanides du premier sous-groupe une solution solide de formule $Ln_6Si_{0,5-y/2}\square_{1,5-y/2}Cd_ySi_2S_{14}$ ($0 \leq y \leq 1$) ne se forme que dans le cas du gadolinium.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) G. Perez, M. Darriet et P. Hagenmuller, *Journal of solid state Chemistry* (sous presse).

(2) D. de Saint-Giniez, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 267, 1968, p. 1029.

(3) G. Perez et M. Saux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, série C (sous presse).

(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système métaphosphate de calcium-métaphosphate de lithium.* Note (*) de MM. **Yves Henry** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du système $Ca(PO_3)_2$-$LiPO_3$ ne met en évidence qu'un seul composé défini $CaLiP_3O_9$. Ce nouveau composé est triclinique avec une maille

$$a = 6,963\ \text{Å},\quad b = 7,381\ \text{Å},\quad c = 6,719\ \text{Å};$$
$$\alpha = 99^o,37,\quad \beta = 98^o,27,\quad \gamma = 83^o,79.$$

renfermant deux unités moléculaires. Le groupe spatial est P 1. Ce sel est un trimétaphosphate.

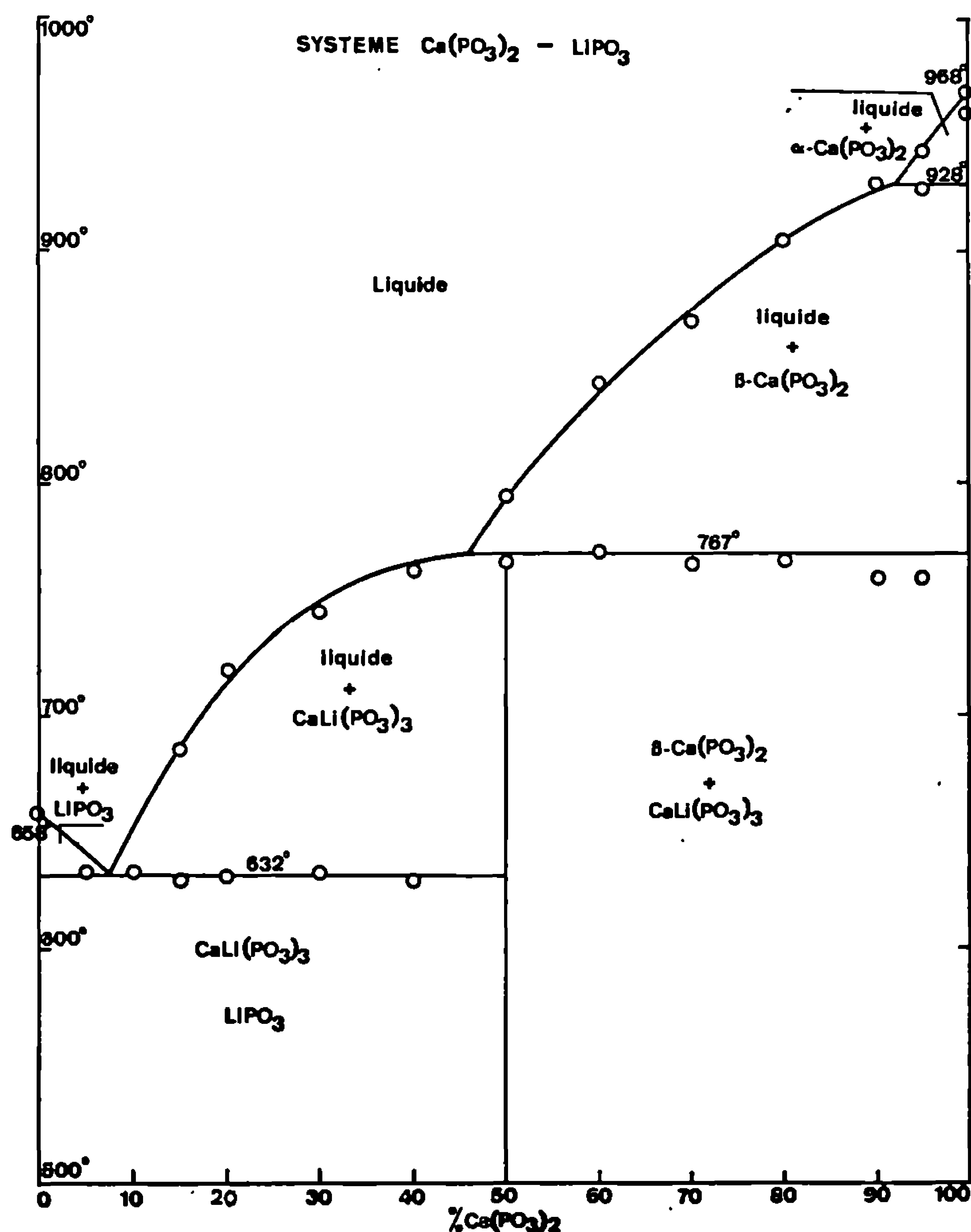
Diagramme d'équilibre $Ca(PO_3)_2$-$LiPO_3$. — Ce diagramme a été établi par analyse thermique différentielle utilisée en montée de température à la vitesse de 5°C/mn. Nous avons utilisé des échantillons constitués par des mélanges des deux polyphosphates. Ces mélanges étaient

Tableau.

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $CaLiP_3O_9$.

h k l.	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	*h k l.*	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
0 1 0......	7,25	–	0	1 0 2......	2,826	2,823	17
1 0 0......	6,86	–	0	$\bar{2}$ 1 1......	2,786	–	0
0 0 1......	6,57	6,58	29	1 2 1......	2,756	–	0
0 $\bar{1}$ 1......	5,28	–	0	$\bar{1}$ 2 1......	2,730	–	0
1 1 0......	5,22	–	0	1 $\bar{1}$ 2......	2,721	2,720	17
$\bar{1}$ 0 1......	5,09	–	0	$\bar{1}$ 1 2......	2,698	–	0
1 $\bar{1}$ 0......	4,78	4,78	73	2 1 1......	2,694	2,693	11
1 1 $\bar{1}$......	4,57	–	0	2 $\bar{1}$ 1......	2,681	–	0
0 1 1......	4,54	–	0	0 $\bar{2}$ 2......	2,640	2,638	32
1 0 1......	4,47	4,47	33	2 1 $\bar{1}$......	2,616	–	0
1 $\bar{1}$ 1......	3,885	–	0	1 2 $\bar{2}$......	2,615	2,612	8
1 1 1......	3,851	3,853	28	2 2 0......	2,609	–	0
1 1 1......	3,730	3,730	33	1 1 2......	2,554	–	0
0 2 0......	3,627	3,628	36	2 1 $\bar{2}$......	2,547	–	0
2 0 0......	3,432	3,431	59	$\bar{2}$ 0 2......	2,543	–	0
0 $\bar{2}$ 1......	3,399	–	0	0 3 0......	2,418	2,415	12
1 2 0......	3,329	–	0	2 $\bar{2}$ 0......	2,392	–	0
0 0 2......	3,287	–	0	0 $\bar{3}$ 1......	2,388	–	0
1 2 $\bar{1}$......	3,242	3,241	97	1 3 $\bar{1}$......	2,355	–	0
$\bar{2}$ 0 1......	3,217	3,212	73	1 3 0......	2,346	–	0
2 1 0......	3,212			1 $\bar{2}$ 2......	2,337	2,335	12
0 $\bar{1}$ 2......	3,178	3,177	5	3 0 0......	2,288	–	0
$\bar{1}$ 0 2......	3,125	3,124	47	2 2 $\bar{2}$......	2,285	–	0
2 1 $\bar{1}$......	3,125			$\bar{2}$ 1 2......	2,275	–	0
1 $\bar{2}$ 0......	3,098	3,099	65	0 2 2......	2,272	–	0
1 1 $\bar{2}$......	3,081	3,081	65	2 2 1......	2,270	2,268	11
2 $\bar{1}$ 0......	3,004	3,004	32	2 $\bar{2}$ 1......	2,254	–	0
0 2 1......	2,992	–	0	$\bar{3}$ 0 1......	2,253	2,250	12
2 0 1......	2,894	–	0	$\bar{2}$ 2 1......	2,241	–	0
1 $\bar{2}$ 1......	2,881	2,880	16	3 1 $\bar{1}$......	2,240	–	0
0 1 2......	2,838	2,837	100	3 1 0......	2,239	2,238	0

préalablement à l'analyse, calcinés à 500°C pour les concentrations riches en lithium et à 650°C pour les concentrations riches en calcium. Ces recuits avaient une durée de l'ordre de la semaine et étaient entrecoupés de fréquents broyages d'homogénéisation. La représentation graphique de ce diagramme d'équilibre est donnée dans la figure.



On observe l'existence d'un seul composé à fusion péritectique à 50 % moléculaires de $LiPO_3$: $CaLiP_3O_9$.

Dans la zone comprise entre 90 et 100 % moléculaires de $Ca(PO_3)_2$ on remarque à 928°C la transformation α/β du polyphosphate de calcium.

Étude cristallographique de $CaLiP_3O_9$. — L'étude des diagrammes de diffraction de monocristaux de cette substance montre que ce composé est isotype du sel de strontium-lithium $SrLiP_3O_9$ déjà décrit (1).

L'affinement des paramètres de réseau a été effectué à partir des données obtenues à l'aide d'un diagramme de poudre effectué sur chambre de Guinier à la longueur d'onde du fer K_α.

On est conduit à une maille triclinique

$$a = 6{,}963 \pm 0{,}001\ \text{Å}, \quad b = 7{,}381 \pm 0{,}003\ \text{Å}, \quad c = 6{,}719 \pm 0{,}002\ \text{Å};$$
$$\alpha = 99^\circ{,}37 \pm 0{,}05, \quad \beta = 98^\circ{,}27 \pm 0{,}05, \quad \gamma = 83^\circ{,}79 \pm 0{,}05$$

renfermant deux unités moléculaires.

La piézoélectricité observée sur les cristaux de ce sel permet de conclure au groupe spatial P 1.

L'analyse chromatographique montre qu'il s'agit d'un trimétaphosphate. Le tableau fournit le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce composé. Les intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu mesurées sur un diffractogramme effectué à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha_1\alpha_2}$.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) C. Martin et A. Durif, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* (à paraître).

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, C. N. R. S.,* CEDEX 166, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude par diffraction X de nouveaux sulfures de fer dans le domaine de composition* $Fe_{0,85}S$-FeS. Note (*) de

MM. **Maurice Chevreton**, **Bernard Petit**, Mme **Simone Brunie** et M. **Jean-Marie Kauffmann**, transmise par M. Louis Néel.

On prépare sept espèces cristallisées nouvelles Fe_uS (0,85 < u < 1). Les structures lacunaires ordonnées sont apparentées au type B8 (maille hexagonale a', c'). « $Fe_{0,863}S$ » est isotype de la variété $3c'$ de Fe_7Se_8. Dans « $Fe_{0,885}S$ » ($c = 4c'$) l'ordre des lacunes est très voisin de celui de la pyrrhotine. Les autres composés (u = 0,895, 0,899, 0,903, 0,910 et 0,940) présentent de grandes périodes le long de l'axe c.

Dans le système fer-soufre, deux composés riches en fer, à structure apparentée au type B8 (maille hexagonale a', c') sont bien connus : FeS stœchiométrique [1] et la pyrrhotine Fe_7S_8 [2] décrits par Bertaut après de nombreux travaux préliminaires [par exemple [3], [4], [5]]. Dans la pyrrhotine, monoclinique, c'est l'ordre des lacunes de fer qui détermine la maille vraie $\left(a \approx 2a'\sqrt{3};\ b \approx 2a';\ c \approx 4c'\right)$. Entre ces deux composés Fe_uS ($u = 1$ et $u = 7/8$), les autres études structurales n'ont donné jusqu'ici que des résultats très partiels. Dans cette région, on trouve souvent mentionnée l'existence d'une « phase B 8 » non stœchiométrique dans laquelle on peut relier de façon précise la composition aux dimensions de la maille [[5], [6]]. On pouvait s'attendre en fait à l'existence de différentes structures lacunaires qui permettraient d'expliquer, en particulier, la complexité des propriétés magnétiques. Nous avons entrepris une étude systématique des sulfures Fe_uS dont la composition est comprise entre $u = 1$ et $u = 0,85$ environ [7]. Les structures sont beaucoup plus complexes que les schémas d'ordres lacunaires déjà connus [8] ne pouvaient le laisser prévoir. Nous présentons ici nos premiers résultats.

Préparation et analyse chimique. — La synthèse directe à partir des éléments, dans des tubes de silice scellés, ne permet pas d'obtenir tous les composés purs. Nous l'avons complétée en faisant réagir, à différentes températures, un courant de sulfure d'hydrogène sur du fer en poudre très pur (Merck) ou sur un composé du fer : oxyde, chlorure, sulfate ou nitrate. Enfin, certains monocristaux sont obtenus par transport en phase vapeur (agent transporteur = iode). La composition globale des produits formés est vérifiée par grillage oxydant, selon la réaction :



$$2\,Fe_uS + (2 + 3/2\,u)\,O_2 \rightarrow 2\,SO_2 + u\,Fe_2O_3.$$

On chauffe à l'air, pendant 12 h, à 700°C. On pèse le sulfure de départ et l'oxyde Fe_2O_3 formé.

TABLEAU.

Différentes espèces cristallisées Fe_uS *préparées* ($0,85 < u \leq 1$).

M désigne les produits attirés par l'aimant à température ordinaire. La valeur $u = 0,895$ correspond à une composition moyenne; la largeur du domaine homogène ne semble pas négligeable ici. On a probablement $n_1 = 1$, 2 ou 3; $n_2 = 1$, 2 ou 4. Les valeurs indiquées $c = 24\,c'$ et $c = 27\,c'$ restent des hypothèses de travail. Pour $u = 0,940$, on a quelques difficultés à obtenir ce composé pur; il n'est pas exclu alors que le magnétisme observé soit dû à des traces de fer.

Composition $Fe_u S$ (u).	Magnétisme.	Maille hexagonale vraie. *a*.	*c*.	Pseudo-maille B8. a' (Å).	c' (Å).
$0,863 \pm 0,003$...	M	$2\,a'$	$3\,c'$	$3,438 \pm 0,002$	$5,682 \pm 0,002$
0,875 (2)........	M	Maille monoclinique		$a = 11,9$ Å;	$b = 6,865$ Å
		$a \approx 2\,a'\sqrt{3}$; $b \approx 2\,a'$;	$c \approx 4\,c'$	$c = 22,72$ Å;	$\beta = 89°55$ (2)
$0,885 \pm 0,003$...	M	$2\,a'$	$4\,c'$	$3,441 \pm 0,002$	$5,718 \pm 0,002$
$\approx 0,895$........	M	$2\,n_1 a'$	$3\,n_2 c'$	$3,442 \pm 0,002$	$5,749 \pm 0,002$
$0,899 \pm 0,003$...	M (peu)	$2\,a'$	$24\,c'$ (?)	$3,448 \pm 0,002$	$5,738 \pm 0,002$
$0,903 \pm 0,003$...	–	$2\,a'$	$13\,c'$	$3,452 \pm 0,002$	$5,750 \pm 0,002$
$0,910 \pm 0,003$...	–	$2\,a'$	$21\,c'$	$3,452 \pm 0,002$	$5,751 \pm 0,002$
$0,940 \pm 0,006$...	M(?)	$2\,a'$	$27\,c'$ (?)	$3,445 \pm 0,004$	$5,770 \pm 0,004$
1 (1)............	–	$a'\sqrt{3}$	$2c'$	3,440 (3)	5,872 (3)

ÉTUDE PAR DIFFRACTION X. — On utilise une chambre de Guinier avec la radiation CoK_{α_1}. Les monocristaux sont étudiés en chambres de Weissenberg et de précession. Certaines grandes périodes sont décelées à l'aide d'une chambre d'oscillation ($2\pi R = 240$ mm; $\lambda = CrK_\alpha$), au prix de temps de pose très longs. Enfin une chambre Debye-Scherrer ($2\pi R = 360$ mm) permet la détermination précise des paramètres de maille. On emploie alors un étalon interne d'aluminium avec la radiation CrK_α ou de KCl avec CoK_α.

COMPOSÉS PRÉPARÉS. — Les nouveaux sulfures obtenus ont des compositions comprises entre FeS et $Fe_{0,85}S$. Les tentatives pour obtenir, en tubes scellés, des produits à plus faible teneur en fer nous ont toujours conduits à des mélanges de pyrite FeS_2 et de pyrrhotine Fe_7S_8. Il semble bien qu'aucun composé Fe_uS n'ait jamais été préparé avec une teneur en fer intermédiaire entre $Fe_{0,85}S$ environ et $Fe_{0,75}S$ (Fe_3S_4). Par contre, dans le domaine correspondant à $0,85 < u \leq 1$, nous avons retrouvé FeS stœchiométrique, hexagonal, et la pyrrhotine monoclinique. Nous avons également préparé et identifié sept espèces cristallisées nouvelles. Chacune d'elles est caractérisée : *a.* par son diagramme de poudres en chambre de Guinier; il faut utiliser au maximum la précision de cette chambre pour distinguer avec certitude les différents composés entre eux et les composés purs des mélanges; *b.* par sa composition : les domaines homogènes sont très étroits et pratiquement chaque espèce peut être désignée par une composition définie Fe_uS; *c.* par la valeur précise des

paramètres de la pseudo-maille B8; *d.* par les dimensions de la maille vraie, hexagonale, multiple de la maille B8. Enfin, certains composés sont attirés par l'aimant à température ordinaire. Les données du tableau précisent et remplacent celles déjà énoncées lors de récentes communications [(9), (10)].

Conditions d'obtention. — Nous ne pouvons donner, jusqu'ici, que des protocoles de préparation qui laissent en suspens la question des états d'équilibre. Les différentes espèces obtenues dépendent le plus souvent des conditions de refroidissement et, dans le cas des sulfurations par H_2S, des durées de traitements. Certains composés seraient ainsi dans des états métastables. Par action de H_2S sur le fer, on obtient FeS aux températures modérées et dès 150°C. Dans l'action de H_2S sur les différents composés du fer, la pyrite apparaît fréquemment entre 400 et 600°C ainsi que la pyrrhotine vers 800°C. Trois composés nouveaux peuvent être obtenus en tubes scellés, après 10 jours de traitement à 1 000°C : $Fe_{0,803}S$ (refroidissement rapide), $Fe_{0,903}S$ et $Fe_{0,910}S$ (refroidissement lent). Le sulfure d'hydrogène est nécessaire pour préparer les quatre autres. $Fe_{0,885}S$ est obtenu par exemple dans l'action de H_2S sur $FeSO_4$, 7 H_2O (12 h à 800°C; refroidissement lent sous courant d'argon). $Fe_{0,895}S$ se forme transitoirement par action de H_2S sur le fer (12 h à 600-700°C; refroidissement rapide). De la même façon on peut préparer $Fe_{0,899}S$ (24 h à 800°C; refroidissement lent) et $Fe_{0,040}S$ (deux traitements de 12 h à 450°C, séparés par un broyage et terminés par un refroidissement lent). Dans ces trois derniers cas, un traitement prolongé conduit, aux mêmes températures, à la pyrrhotine monoclinique.

Structures. — Pour chaque composé nouveau, l'ordre des lacunes de fer explique en partie au moins la surstructure observée. Les dimensions de la maille hexagonale vraie sont résumées dans le tableau. $Fe_{0,868}S$ est isotype de Fe_7Se_8 hexagonal décrit par Okasaki (11); c'est la variété $3c'$ du type $M_7\square X_8$ selon nos schémas (8). $Fe_{0,886}S$ présente une structure lacunaire ordonnée très voisine de celle de la pyrrhotine (2) : il s'agit encore d'une « variété $4c'$ » du type $M_7\square X_8$. Dans ces deux premiers composés, les plans « pleins » et les plans lacunaires en cations alternent régulièrement le long de l'axe *c*. Les autres structures sont plus complexes. L'alternance plan plein-plan lacunaire est conservée pour $u = 0{,}895$; elle disparaît dans les autres cas. Les nombreux modèles de distribution des cations et des lacunes, que l'on peut alors imaginer, devraient permettre encore d'attribuer les grandes périodes observées à des structures lacunaires conservant intacte la charpente hexagonale compacte des anions. Mais on peut également supposer des empilements complexes d'ions soufre comme dans certains sulfures de titane (12). Cette dernière hypothèse est d'autant plus vraisemblable qu'elle est déjà vérifiée dans la structure lacunaire ordonnée de la smythite Fe_3S_4 ($a = a'$; $c = 6c'$) (13).

CONCLUSION. — Les études structurales en cours seront complétées par des mesures magnétiques et des études de conductibilité électrique. Le problème reste à résoudre de la stabilité des composés décrits. Mais la présente étape de caractérisation était nécessaire. A partir d'espèces cristallisées maintenant bien différenciées, les études physiques pourront être reprises sur des bases nouvelles.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) E. F. BERTAUT, *Bull. Soc. franç Minér.-Crist.*, 79, 1956, p. 276.
(2) E. F. BERTAUT, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 557.
(3) G. HAGG et I. SUCKSDORFF, *Z. phys. Chem.*, B, 22, 1933, p. 444.
(4) H. HARALDSEN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 246, 1941, p. 195.
(5) F. GRØNVOLD et H. HARALDSEN, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 1452.
(6) G. BUGLI, J. NUSINOVICI et G. PANNETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3043.
(7) B. PETIT, *Thèse de spécialité* n° 448, Lyon, 1969.
(8) M. CHEVRETON, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 90, 1967, p. 592.
(9) M. CHEVRETON, B. PETIT. J.-M. KAUFFMANN et S. BRUNIE, Communication à l'Assemblée annuelle de la Société chimique de France, Toulouse, 27-29 mai 1969.
(10) M. CHEVRETON, B. PETIT, S. BRUNIE et J.-M. KAUFFMANN, Communication à *III International Conference on Solid Compounds of transition elements*, Oslo, 16-20 juin 1969.
(11) A. OKASAKI, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 1162.
(12) E. FLINK, G. A. WIEGERS et F. JELLINEK, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 85, 1966, p. 869.
(13) R. C. ERD, H. T. EVANS Jr. et D. H. RICHTER, *Amer. Miner.*, 42, 1957, p. 309.

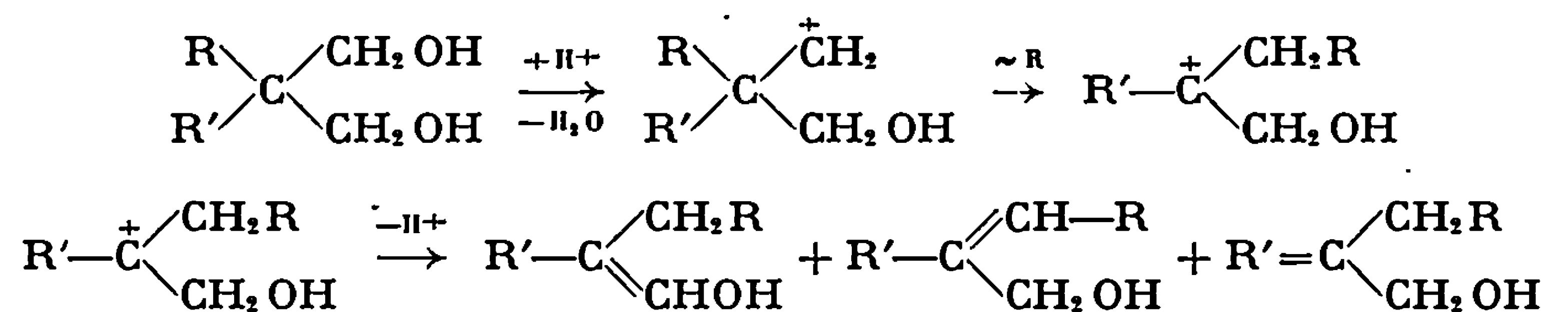
(Laboratoire d'Étude des Matériaux,
I. N. S. A.,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation d'aldéhydes disubstitués en α, par transposition de β-diols en milieu acide.* Note (*) de

MM. Théophile Yvernault et Michel Mazet, présentée par M. Georges Champetier.

La transposition néopentylique des propanediols-1.3 disubstitués constitue dans la plupart des cas une méthode de préparation d'aldéhydes disubstitués en α qui, dans des cas qui sont précisés, donne un seul aldéhyde avec un rendement voisin de 100 %.

Nous avons montré ([1]) que la déshydratation en milieu acide de β-diols biprimaires et disubstitués peut aboutir à la formation de plusieurs composés carbonylés selon le schéma :



Ces trois composés se transforment en un aldéhyde et deux cétones. Par migration de R′ le même schéma aboutit à la formation de trois autres composés si R est différent de R′. En fait, sauf si R et R′ sont des groupements méthyle ou éthyle, il ne se forme presque pas de cétone et il ne subsiste qu'un ou deux aldéhydes.

Nous avons constaté que lorsque R est aliphatique et R′ aromatique, c'est le dernier groupe qui migre exclusivement; par contre, en série aliphatique, sur onze β-diols étudiés ([1]) les produits formés par la migration de R et R′ sont en quantités voisines lorsque ces groupes sont rattachés aux propanediols par un carbone primaire ou secondaire, mais si le carbone liant un groupe au propanediol est tertiaire ce groupe ne migre pratiquement pas. C'est le cas du groupe isopropyle ([1]).

Nous avons entrepris de vérifier si cette dernière propriété s'appliquait à d'autres carbones tertiaires et pouvait s'étendre aux carbones quaternaires, et pour cela nous avons déterminé les pourcentages de migration des groupes R et R′ dans la série de β-diols dans laquelle R = méthyle et R′ = isobutyle, sec-butyle ou terbutyle.

Les résultats ont pleinement confirmé l'hypothèse faite : c'est le groupe méthyle qui migre le plus pour R′ = sec-butyle ou terbutyle, en donnant

avec un bon rendement l'aldéhyde, tandis que pour R′= isobutyle les deux aldéhydes possibles se forment en quantités du même ordre (25 et 40 %) comme l'indique le tableau ci-dessous, dans lequel figurent les 13 diols étudiés antérieurement ([1]) et les trois diols de la série butylique.

TABLEAU.

Diols-1.3 disubstitués en 2. Substituants R et R′.	Aldéhydes obtenus (Rdt % par rapport au diol).
Me Ph........	Phényl-3 méthyl-2 propanal (95)
Et Ph.........	Phényl-3 éthyl-2 propanal (95)
Me Me........	Méthyl-2 butanal méthylIsopropylcétone
Et Et.........	Éthyl-2 pentanal (70)
*n*Pr *n*Pr.......	Propyl-2 hexanal (75)
*n*Bu *n*Bu......	Butyl-2 heptanal (80)
Me Et.........	Éthyl-2 butanal (40) Méthyl-2 pentanal (30)
Me *n*Pr........	Éthyl-2 pentanal (45) Méthyl-2 hexanal (30)
Me *n*Bu.......	Éthyl-2 hexanal (40) Méthyl-2 heptanal (35)
Me Bz.........	Benzyl-2 butanal (60) Méthyl-2 benzyl-2 propanal (15)
Et *n*Bu........	Propyl-2 hexanal (30) Éthyl-2 heptanal (32)
Me *i*Pr........	Isopropyl-2 butanal (75)
Et *i*Pr........	Isopropyl-2 pentanal (75)
Me *i*Bu........	Éthyl-2 méthyl-4 pentanal (40) Diméthyl-2.5 hexanal (25)
Me secBu......	Diméthyl-2.3 pentanal (80) ($É_{26}$ 59-60°C)
Me terBu......	Terbutyl-2 butanal (80) ($É_{17}$ 49-50°C)

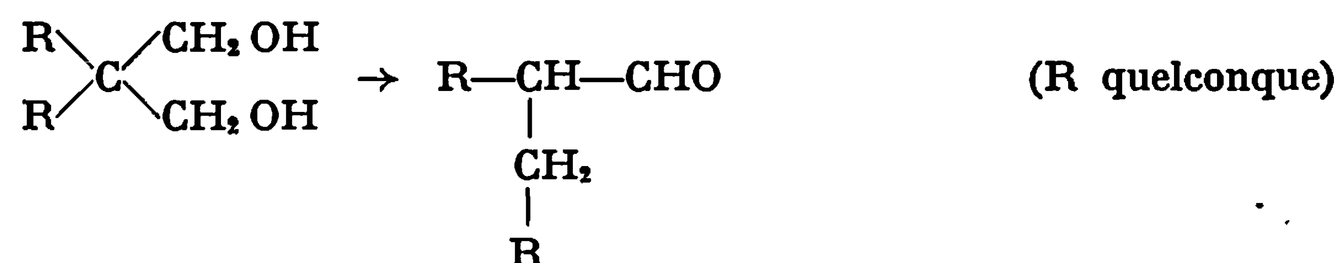
Les rendements indiqués dans ce tableau correspondent au dosage par chromatographie en phase gazeuse des composés préalablement isolés par distillation, et ne tiennent pas compte de la nouvelle quantité d'aldéhyde que l'on peut récupérer par hydrolyse des acétals qui peuvent se former au cours de la réaction ([1]).

Nous avons indiqué les températures d'ébullition pour les deux derniers aldéhydes qui, à notre connaissance, ne sont pas décrits dans la littérature.

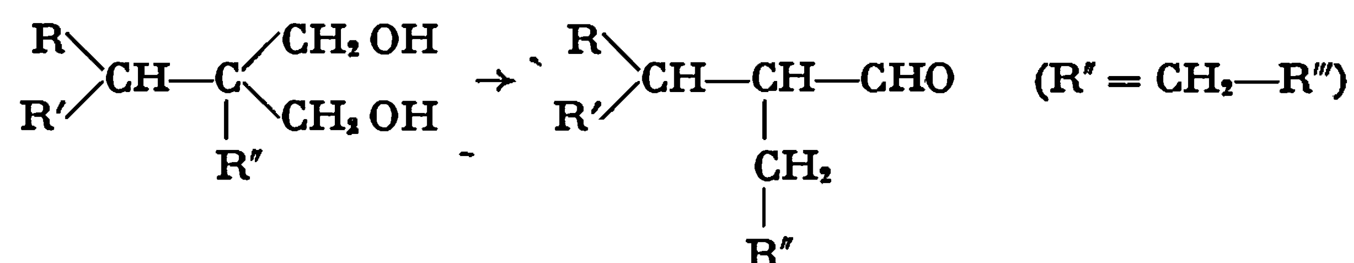
La déshydratation a été effectuée en phase liquide, en général dans de l'acide sulfurique 10 N à l'ébullition (5 g de diols dans 100 à 250 cm³ de solution), l'aldéhyde étant distillé au fur et à mesure de sa formation. Cette technique sert de méthode de préparation. Dans les conditions expérimentales indiquées la déshydratation est lente pour le diméthyl (environ deux semaines). Elle augmente très vite avec le nombre d'atomes de carbone d'une part et les ramifications d'autre part (3 h pour le méthyl terbutyl diol). On peut la rendre plus rapide en augmentant la concentration de l'acide, dans un domaine étendu, sans réaction parasite.

L'intérêt de cette préparation d'aldéhyde est que les diols correspondants sont obtenus facilement par des méthodes classiques telles que la synthèse malonique ou l'action du formol en excès sur un aldéhyde en milieu basique.

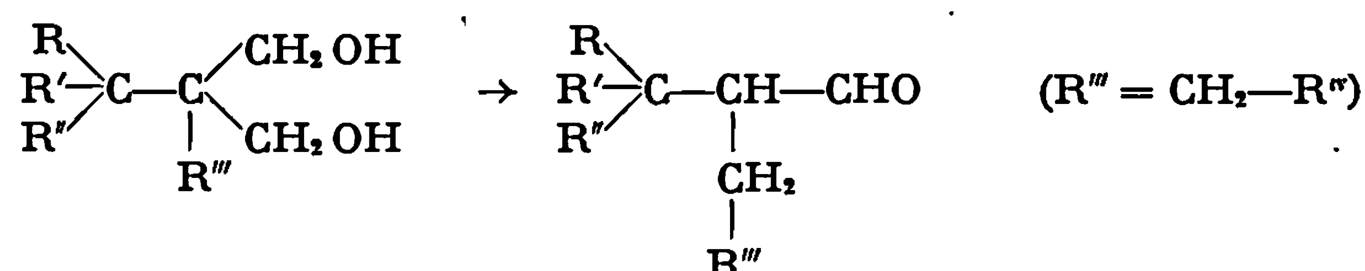
CONCLUSION. — Indépendamment de l'intérêt que présente l'étude du mécanisme de migration que nous envisageons de développer dans un mémoire ultérieur, ces résultats au point de vue préparatif sont particulièrement intéressants lorsqu'on obtient pratiquement un seul aldéhyde avec des rendements très élevés, souvent voisins de 100 %, c'est-à-dire dans les quatre cas suivants :



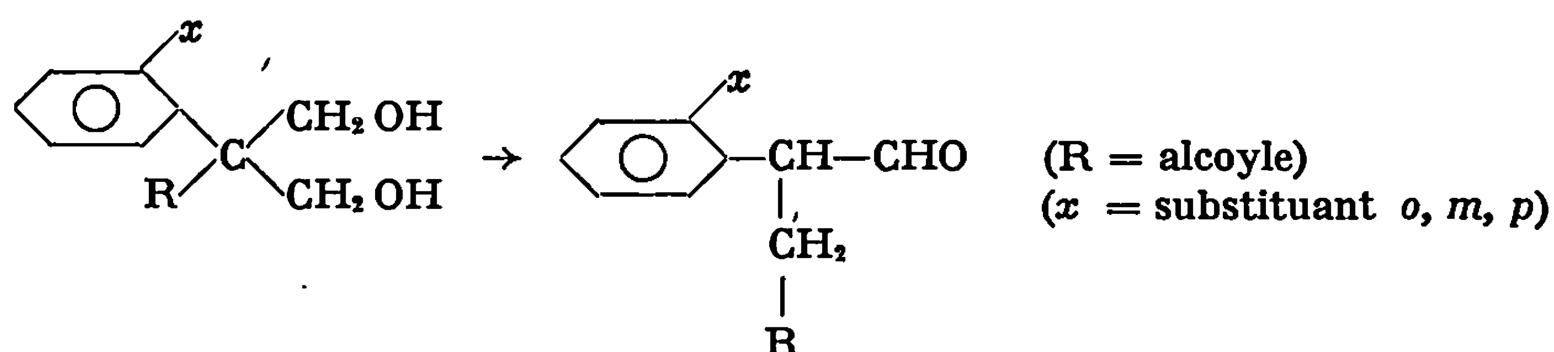
(R quelconque)



(R′ = CH₂—R‴)



(R‴ = CH₂—R⁗)



(R = alcoyle)
(x = substituant *o*, *m*, *p*)

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) M. MAZET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4309.

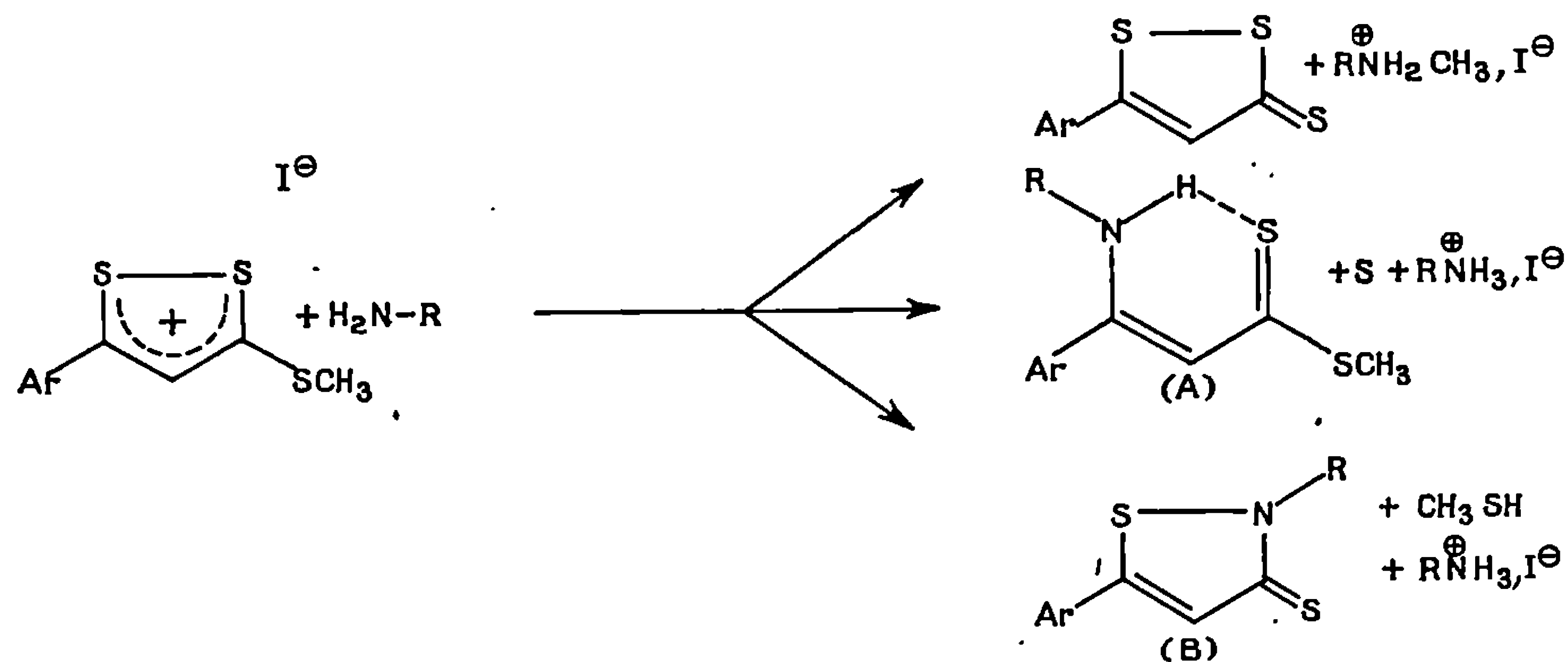
(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie générale,
Domaine de la Borie,
87-*Limoges, Haute-Vienne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'isothiazolinethiones-3*. Note (*) de MM. **Gérard Le Coustumer** et **Yves Mollier**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des amines primaires aliphatiques sur les iodures d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium permet d'obtenir en plus de l'aryl-5 dithiole-1.2 thione-3 régénérée, deux composés : un alcoylamino-3 aryl-3 propène dithioate de méthyle et une alcoyl-2 aryl-5 isothiazolinethione-3.

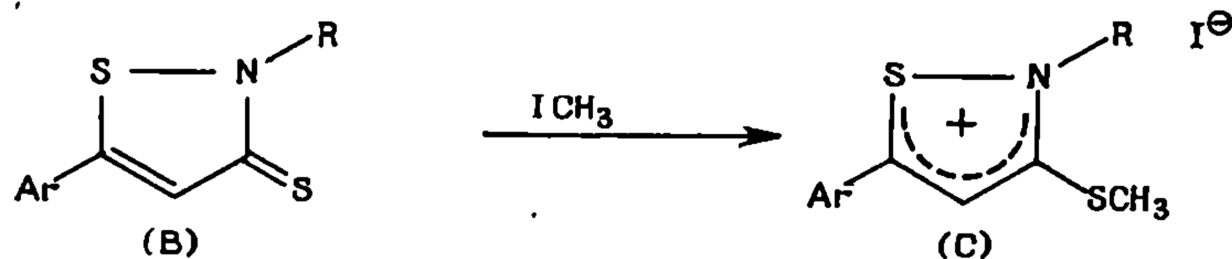
Dans une Note précédente ([1]) nous avons indiqué que les amines primaires aliphatiques de pKb compris entre 3,4 et 4,7 réagissent avec les iodures d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium pour conduire, en plus de l'aryl-5 dithiole-1.2 thione-3 régénérée, à un alcoylamino-3 aryl-3 propène dithioate de méthyle et à un autre composé pour lequel nous avions proposé une structure de N-aryl aryl-5 dithiole-1.2 imine-3. La structure de l'alcoylamino-3 aryl-3 propène dithioate de méthyle (A) a été établie par R.M.N. ainsi que par ses propriétés chimiques ([1]).

Par analogie avec la condensation des amines primaires aromatiques sur les iodures d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium, nous avions attribué au composé (B) une structure de N-aryl aryl-5 dithiole-1.2 imine-3.



Cette hypothèse doit être rejetée compte tenu des résultats de nos études postérieures et en particulier de l'examen du spectre de R.M.N.

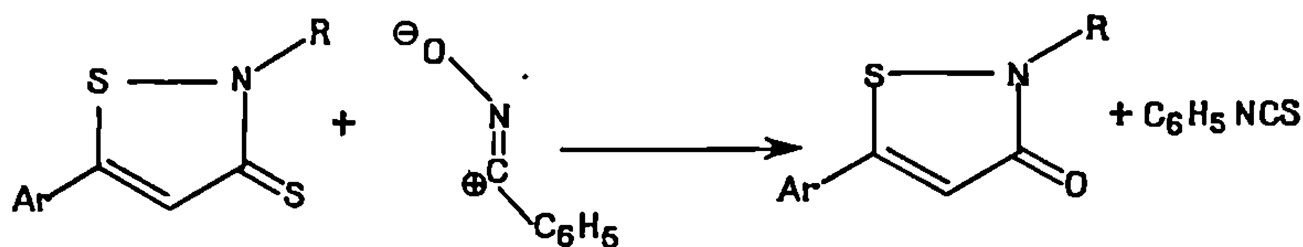
du composé (C), enrichi en azote 15 à 96 %, obtenu par action de l'iodure de méthyle sur le composé (B) pour lequel Ar = p-$CH_3OC_6H_4$ et R = $C_6H_5CH_2$.



En effet, on sait que l'action de l'iodure de méthyle sur une aryl-5 dithiole-1.2 imine-3 conduit à un iodure de N-méthyl aryl-5 dithiole-1.2 iminium-3 [(2), (3)]. Comme le spectre de R.M.N. du composé (C) met en évidence l'absence de couplage entre l'azote 15 et le méthyle introduit par l'action de l'iodure de méthyle, nous pouvons en déduire que cette addition ne s'effectue pas sur l'azote. Ainsi l'iodure de benzyl-2 méthylthio-3 p-méthoxyphényl-5 isothiazolium, enrichi en azote 15 à 96 %, présente le spectre de R.M.N. suivant en solution dans CF_3COOD.

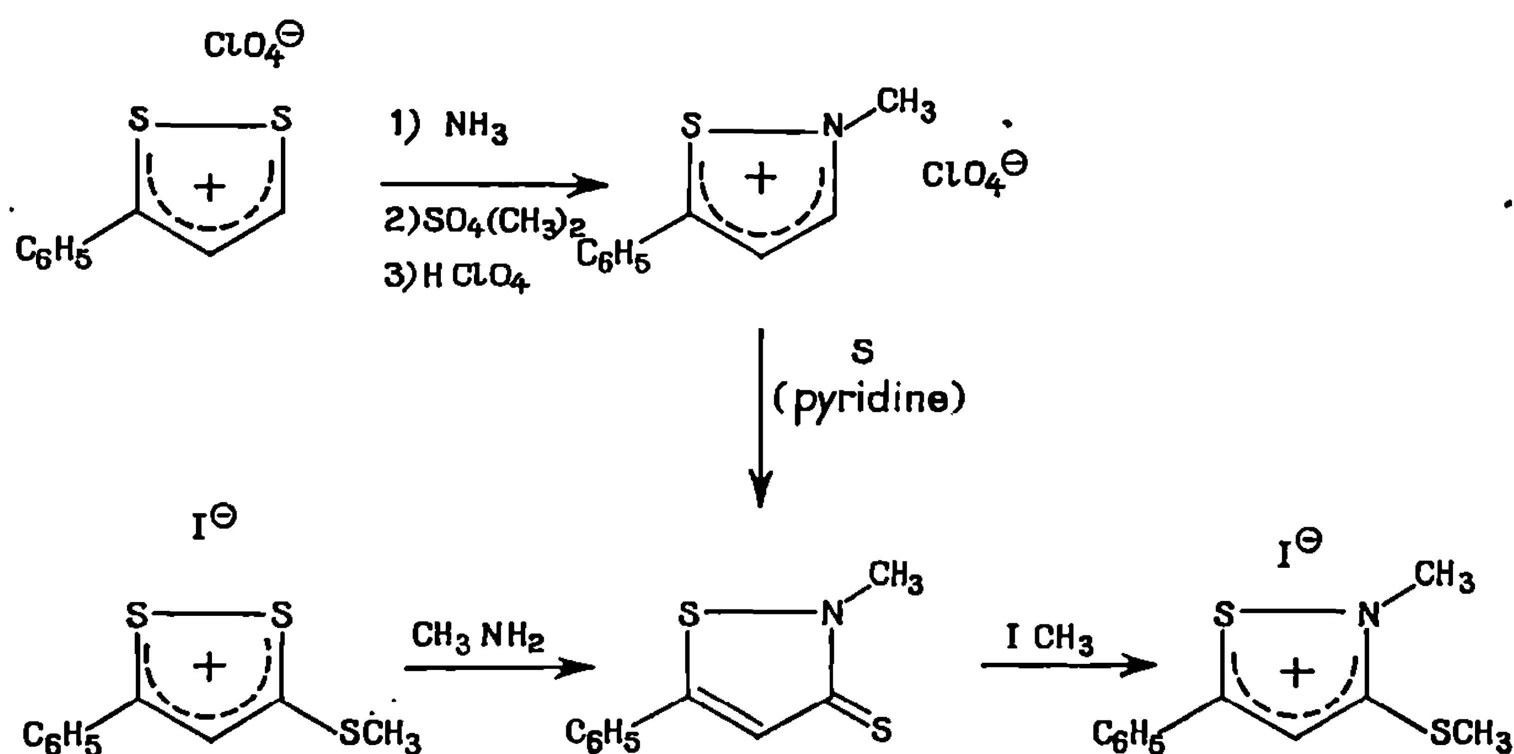
$3,07.10^{-6}$	Singulet	3 protons du méthyle du groupe méthylthio
$3,98.10^{-6}$	Singulet	3 protons du groupe méthoxy
$5,41.10^{-6}$	Doublet (J = 1,1 c/s)	2 protons du méthylène du groupe benzyle
$7,52.10^{-6}$	Singulet	1 proton du groupe méthine en position 4
$7,60.10^{-6}$	Singulet	5 protons du phényle du groupe benzyle
7,07 et $7,22.10^{-6}$ 7,63 et $7,78.10^{-6}$	Quadruplet de type AB (J = 9 c/s)	4 protons du phényle en position 5

De plus, l'action de l'oxyde de benzonitrile sur le composé (B) pour lequel Ar = p-$CH_3OC_6H_4$ et R = $C_6H_5CH_2$ met en évidence la présence d'un groupement thiocarbonyle puisque nous avons isolé l'isothiazolinone correspondante sous forme de cristaux blancs (F 134-136°).



D'autre part, la structure de l'alcoyl-2 aryl-5 isothiazolinethione-3 (B) est confirmée par une synthèse différente. L'action de l'ammoniac sur le perchlorate de phényl-3 dithiole-1.2 ylium conduit au phényl-5 iso-

thiazole (4). La méthylation de ce dernier composé par le sulfate de méthyle, suivie de l'action de l'acide perchlorique permet d'isoler le perchlorate de méthyl-2 phényl-5 isothiazolium. Ce composé traité par le soufre dans la pyridine conduit à la méthyl-2 phényl-5 isothiazolinethione-3 qui par action de l'iodure de méthyle donne naissance à l'iodure de méthyl-2 méthylthio-3 phényl-5 isothiazolium (5) qui a été identifié au composé (C) ($Ar = C_6H_5$, $R = CH_3$) par son spectre infrarouge.



(*) Séance du 5 janvier 1970.

(1) G. Le Coustumer et Y. Mollier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1423.

(2) Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 614.

(3) C. Paulmier, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2463.

(4) R. A. Olofson, J. M. Landesberg, R. O. Berry, D. Leaver, W. A. H. Robertson et D. M. Mc Kinnon, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 2119.

(5) D. M. Mc Kinnon et E. A. Robak, *Canad. J. Chem.*, 46, 1968, p. 1855.

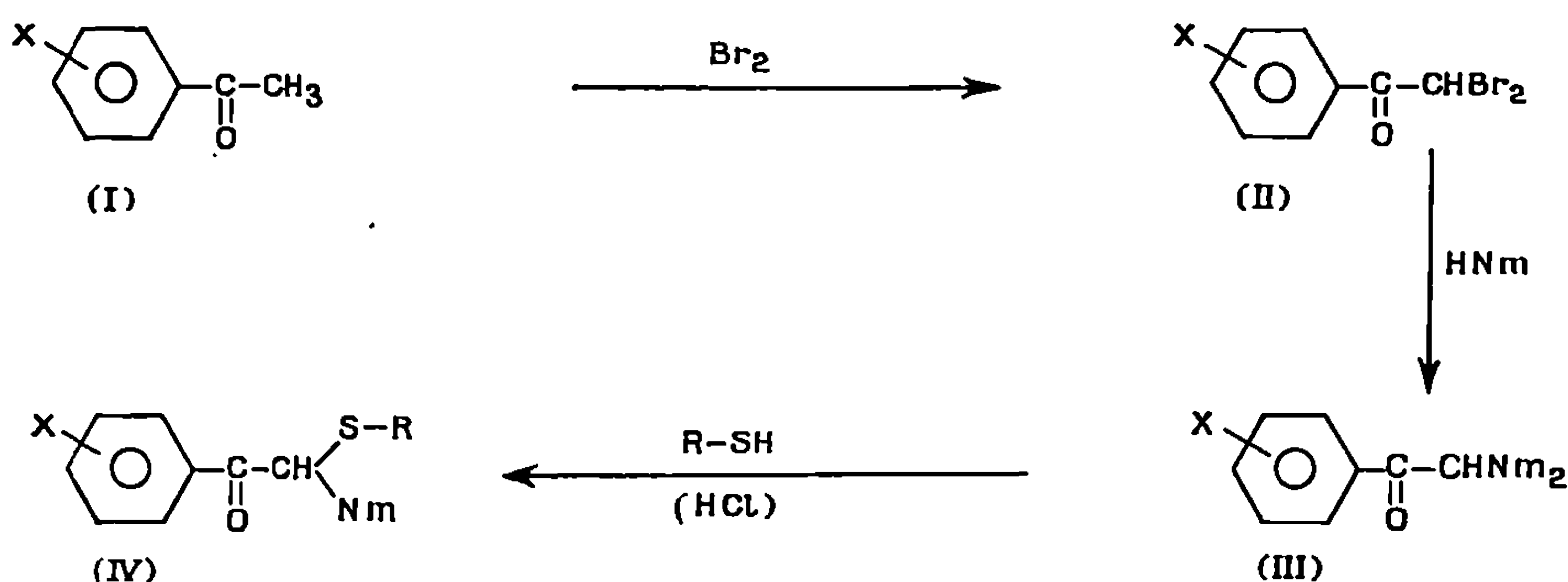
(*Laboratoire des Composés thio-organiques,*
Équipe associée au C. N. R. S. n° 171,
Faculté des Sciences de Caen,
esplanade de la Paix,
14-Caen, Calvados.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de gem-aminothioéthers α-carbonylés par action de mercaptans sur des ω, ω-di*(N-*morpholino*) *acétophénones et sur l'ω, ω-di*(N-*morpholino*) *pinacolone*. Note (*) de MM. **Yves Le Floc'h, Auguste Brault** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Henri Normant.

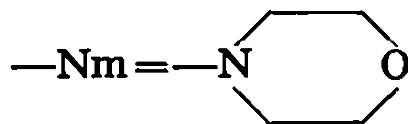
Des gem-aminothioéthers de type R'—CO—CH(SR)(Nm) sont obtenus en traitant successivement par le brome, la morpholine et différents mercaptans, les acétophénones portant les substituants H, OCH_3-4, CH_3-4, F-4, Cl-4, Br-4, NO_2-4, OCH_3-3, Cl-3, ainsi que la pinacolone.

Les gem-aminothioéthers dérivés du toluène ont été préparés par action de mercaptans sur des α, α-di(N-morpholino) toluènes en phase hétérogène ([1]). Alors qu'en solution dans le chloroforme, ces dérivés gem-di (N-morpholinés), traités par les mercaptans, permettent de préparer les thioacétals correspondants, les ω, ω-di(N-morpholino) acétophénones et l'ω, ω-di (N-morpholino) pinacolone, traités dans les mêmes conditions, conduisent aux gem-aminothioéthers correspondants. En outre, une simplification et une amélioration de la méthode de bromation des acétophénones utilisée jusqu'ici au laboratoire pour préparer les phénylglyoxals substitués ([2]) est proposée.

L'ensemble des opérations de synthèse effectuées est représenté ci-dessous:

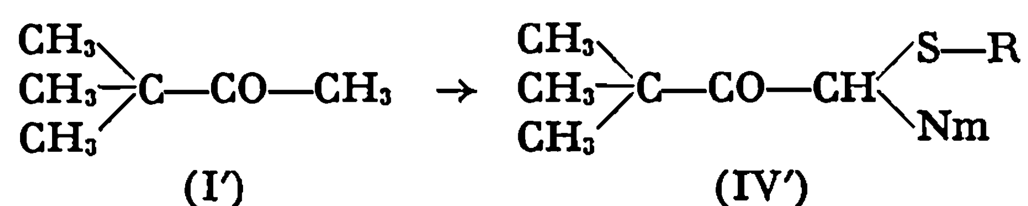


avec



X = H, OCH_3-4, CH_3-4, F-4, Cl-4, Br-4, NO_2-4, OCH_3-3, Cl-3.
R = C_2H_5, n-C_4H_9, t-C_4H_9, C_6H_5, p-$CH_3C_6H_4$, p-ClC_6H_4, C_6H_5-CH_2, p-ClC_6H_4-CH_2, ...;

de la même manière :



Les composés dibromés (II) ont été préparés par action directe du brome, à froid, dans le tétrachlorure de carbone, et sans apport d'énergie ultraviolette. La méthode est très simple et très rapide et les rendements varient entre 70 et 95 %. Les produits (III) sont obtenus par dissolution des composés (II) dans la morpholine anhydre en grand excès, puis chauffage vers 50°C. Après élimination de l'excès d'amine par distillation sous pression réduite, l'huile résiduelle, reprise par l'éther, fournit les produits (III) avec des rendements presque quantitatifs. Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de F. Venien [2]. Le tableau I rassemble les données physiques relatives aux produits (II) et (III), ainsi que les rendements des préparations des produits (II).

TABLEAU I.

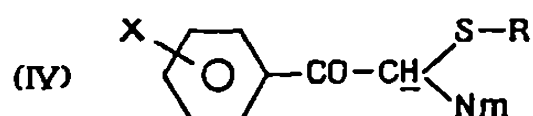
X.	(II). F (°C).		Rdt (%).		(III) F (°C).
H	36 [litt. [2]]		95		[85 litt. [2]]
OCH_3-4	93 » »		80		138 » »
CH_3-4	99 » »		85		108 » »
F-4	36 » »		75	litt. :	136 » »
Cl-4	92 » »		90	55 à 88 % [2]	117 » »
Br-4	94 » »		90		119 » »
NO_2-4	66 » »		75		130 » »
OCH_3-3	69		96		100
Cl-3	43		70		120
$(CH_3)_3C-CO-CH_3$	75 [litt. [3]]		91		68

Les gem-aminothioéthers (IV) sont préparés en faisant barboter de l'acide chlorhydrique sec, pendant une demi-heure, et sous bonne agitation, dans une solution chloroformique contenant 0,01 mole de composé (III) et 0,02 mole de mercaptan. En fin de réaction, l'excès d'acide chlorhydrique est chassé de la solution par un violent courant d'azote. Le mélange réactionnel est alors traité par de la soude concentrée au demi. La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium anhydre, et le solvant est évaporé. Le gem-aminothioéther obtenu est recristallisé à partir d'une solution dans l'heptane normal. Les rendements des préparations varient entre 40 et 80 % par rapport au composé gem-diaminé de départ.

Le dosage de la morpholine libérée par hydrolyse donne une bonne valeur de la masse moléculaire. Les structures sont établies par l'examen des résultats de l'analyse élémentaire et par la spectrographie R. M. N. Le tableau II rassemble les différentes données relatives aux composés (IV) et (IV') préparés.

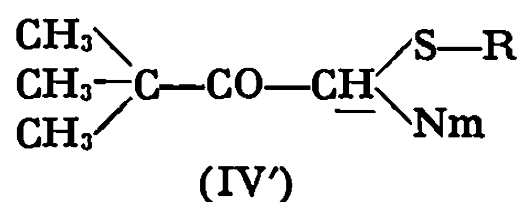
La bonne stabilité des gem-aminothioéthers du type (IV) ou (IV') est vraisemblablement due à la présence du carbonyle en α du carbone portant

TABLEAU II.



X.	R.	F (°C).	Infrarouge. $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).	R. M. N. δ_{CH} (10^{-6}).
H..........	C_6H_5—	79	1690	5,45
OCH_3-4.....	C_6H_5—	68	1681	5,38
OCH_3-4.....	*p*-$CH_3C_6H_4$—	91	1682	5,36
OCH_3-4.....	*p*-ClC_6H_4—	84	1682	5,46
CH_3-4......	C_2H_5—	84	1682	4,70
CH_3-4......	*t*-C_4H_9—	74	1672	4,46
CH_3-4......	*n*-C_4H_9—	35 (*)	1682	4,71
CH_3-4......	C_6H_5—	94	1688	5,46
CH_3-4......	*p*-ClC_6H_4—	120	1688	5,39
CH_3-4......	C_6H_5—CH_2—	42 (*)	1682	4,73
CH_3-4......	*p*-ClC_6H_4—CH_2—	72	1682	4,74
CH_3-4......	*p*-$CH_3C_6H_4$—	104	1689	5,32
F-4.........	C_6H_5—	98	1692	5,35
F-4.........	*p*-$CH_3C_6H_4$—	92	1692	5,28
Cl-4........	C_6H_5—	134	1692	5,37
Cl-4........	*p*-$CH_3C_6H_4$—	110	1692	5,22
Cl-4........	*p*-ClC_6H_4—	134	1692	5,38
Br-4........	C_6H_5—	110	1692	5,33
Br-4........	*p*-$CH_3C_6H_4$—	116	1692	5,28
NO_2-4......	C_6H_5—	140	1698	5,39
OCH_3-3.....	*p*-$CH_3C_6H_4$—	78	1691	5,35
Cl-3........	C_6H_5—	70	1693	5,36
Cl-3........	*p*-$CH_3C_6H_4$—	80	1693	5,29

(*) Au microscope à point de fusion.



(IV')

R.	F (°C).	Infrarouge. $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).	R. M. N. δ_{CH} (10^{-6}).
C_6H_5—	78	1710	5,20
p-ClC_6H_4—CH_2—	72	1710	4,42
p-$CH_3C_6H_4$—	84	1710	5,12
C_6H_5—CH_2—	80	1709	4,44

les groupements amino et mercapto. L'étude de ces composés est actuellement poursuivie au laboratoire.

(*) Séance du 5 janvier 1970.

[1] Y. Le Floc'h, A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1718.

[2] F. Venien, A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1650.

[3] Richard et Langlais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, [4], 7, 1910, p. 467.

(*Service de Recherches*
de l'École Nationale Supérieure de Chimie
de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés acétyléniques plurifonctionnels : utilisation d'éthers-oxydes propargyliques comme intermédiaires de synthèse.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier**, **Marcel Miocque**, **Henri Moskowitz** et **Michel Loisy**, présentée par M. Henri Normant.

Poursuivant l'étude des éthers-oxydes propargyliques, les auteurs ont soumis ces composés à des réactions affectant la triple liaison (hydrogénation, hydratation) ou l'hydrogène acétylénique (aminométhylation, alcoylation, carbonatation, condensation avec des carbonylés).

Les recherches développées depuis plusieurs années dans notre laboratoire ont conduit à la synthèse de diverses séries d'éthers-oxydes d'alcools acétyléniques [(1), (2), (3)]. Les résultats pharmacologiques encourageants observés avec certains éthers-oxydes propargyliques (4) nous ont incités à développer plus particulièrement l'étude des composés de type (I) :



(I) $HC \equiv C—CH_2—O—R$, (II) $>C(OH)C \equiv C—CH_2—O—R$.

Nous avons décrit ainsi une série d'éthers-oxydes (I) et exploité divers aspects de leur réactivité. Une Note précédente (3) ayant été consacrée à leur condensation avec des cétones pour former des alcools (II), nous décrivons ici une série de réactions de la triple liaison (hydrogénation, hydratation) ou de la fonction acétylénique vrai [aminométhylation (5), alcoylation, carbonatation, action des aldéhydes].

Les éthers-oxydes étudiés sont du type (I); le reste R y est variable :

1 : $R = —C_6H_5$ (6);
2 : $R = —C_4H_9$ (7);
3 : $R = —CH_2—CH=CH_2$ (8);
4 : $R = —CH_2—CH_2—N(C_2H_5)_2$ (3);
5 : $R = —CH_2—CH_2—N(isoC_3H_7)_2$ (3);
6 : $R = —CH_2—CH_2—N$ (cycle morpholine, O) (3);
7 : $R = —CH_2—CH_2—N$ (cycle pipéridine) (3).

Dans un premier temps, nous avons soumis ces composés à des réactions de la triple liaison. L'hydrogénation catalytique en présence de palladium sur alumine conduit aux éthers-oxydes éthyléniques de type (III) dont les spectres infrarouges ne présentent plus les fréquences acétyléniques mais une bande à 1640 cm^{-1} et la fréquence du groupement vinylique à 985 cm^{-1}.

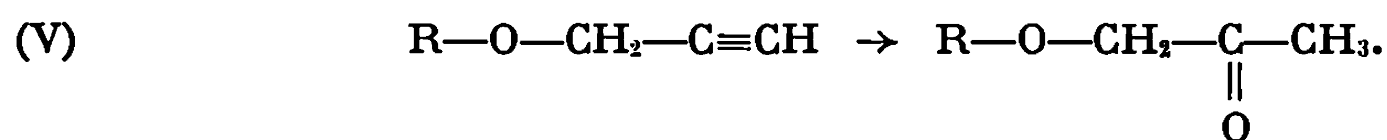


(III) $R—O—CH_2—CH=CH_2$.

Cette réaction a été appliquée normalement aux composés 1, 4, 5, 6 et 7.

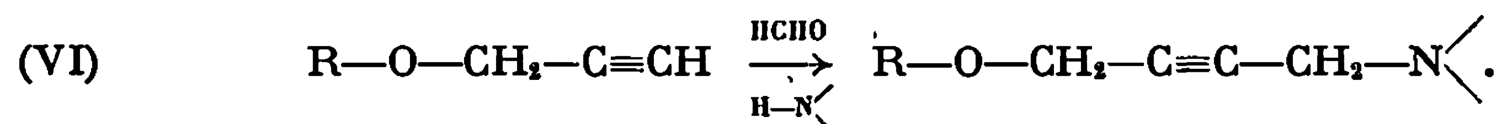
L'hydrogénation chimique (métaux alcalins dans l'ammoniac liquide) conduit à un clivage de la fonction éther-oxyde.

L'hydratation en présence de sulfate mercurique et en milieu sulfurique donne accès à partir des termes 1, 2, 4, 5, 6 et 7 aux méthylcétones correspondantes (fréquence infrarouge : 1710 cm^{-1}) :

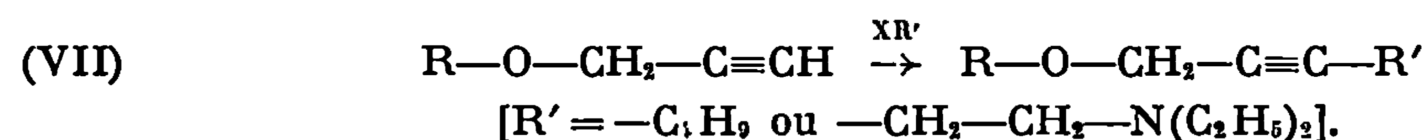


Les transformations par remplacement de l'hydrogène acétylénique offrent de multiples possibilités.

L'aminométhylation a été conduite selon Dahlbom et coll. [9], en solvant dioxanne et en présence d'acétate cuivrique, sur les composés 1, 4, 5, 6 et 7 :



L'alcoylation des acétylures alcalins formés dans l'ammoniac liquide se déroule normalement par action du bromure de butyle dans ce même solvant (éthers-oxydes 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7) ou par action du diéthylaminochloréthane à l'ébullition du toluène (éthers-oxydes 1, 4, 5, 6 et 7) :

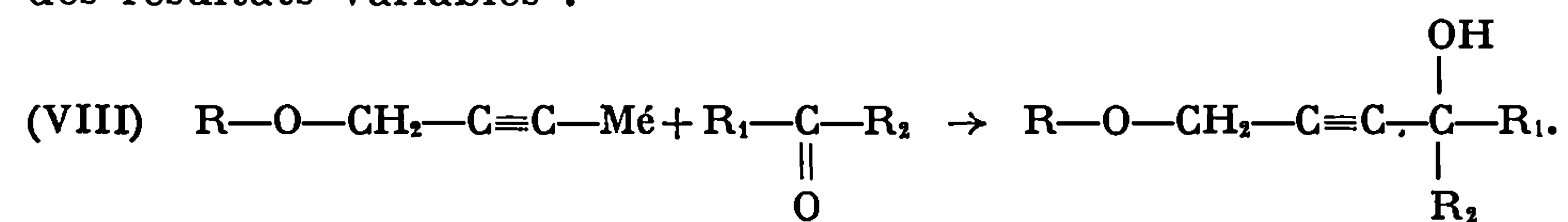


Les composés formés selon (VI), (VII) et (VIII) ne présentent plus les fréquences acétyléniques vraies (2120 et 3 300 cm^{-1}) mais une bande (tf) vers 2 200 cm^{-1}.

La carbonatation des dérivés lithiés dans l'éther est plus délicate : nous n'avons pu isoler que l'acide dérivé de 1 et l'ester éthylique correspondant à 2.

Ces dérivés présentent une bande (F) vers 1715 cm^{-1} (carboxyle conjugué avec la triple liaison) et une bande unique vers 2 220 cm^{-1}.

La condensation des éthers-oxydes métallés avec les carbonylés donne des résultats variables :



Elle s'effectue facilement dans le cas des cétones [3] (R_1 et R_2 sont des restes aliphatiques ou aromatiques). Nous l'avons appliquée sans grande difficulté au benzaldéhyde ($R_1 = H$; $R_2 = -C_6H_5$) dans le cas des éthers-oxydes 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7; elle est nettement plus difficile avec le formaldéhyde ($R_1 = R_2 = H$) que nous avons pu condenser seulement avec les éthers-oxydes 1 et 4, selon [10].

La description des composés préparés et les modes opératoires détaillés seront développés dans un autre recueil.

Les principaux termes de chacune des séries sont dès à présent soumis à un triage pharmacologique.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) M. Duchon d'Engenières, M. Miocque et J. A. Gautier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2471.

(2) J. A. Gautier, M. Miocque, C. Fauran et C. Douzon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1967, p. 3190.

(3) H. Moskowitz, J. Blanc-Guénée et M. Miocque, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1406.

(4) J. A. Gautier, M. Miocque, C. Fauran, C. Douzon (Chimie), G. Huguet, G. Raynaud, M. Sergant et G. Gouret (Pharmacodynamie), *Chim. Thérapeut.*, 3, 1967, p. 189.

(5) La publication récente d'une Note sur l'aminométhylation d'éthers-oxydes propargyliques par MM. R. Mornet et L. Gouin (*Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1724) nous a amenés à faire connaître dès maintenant l'ensemble de nos propres résultats.

(6) J. Colonge et R. Gélin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 981.

(7) M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 13e série, 1, 1956, p. 172.

(8) J. P. Guermont, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 386.

(9) R. Dahlbom, B. O. Karlén, A. Lindquist, R. George et D. J. Jenden, *Acta Pharm. Suecica*, 3, 1966, p. 187.

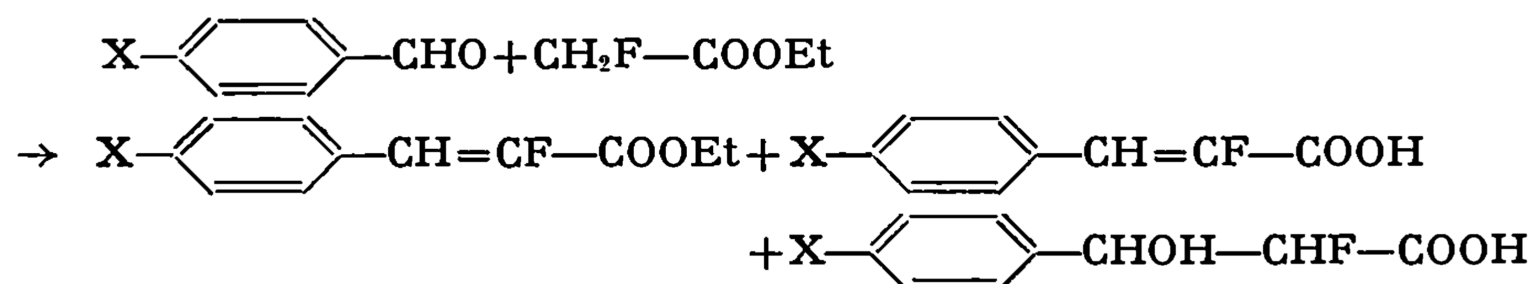
(10) A. Schaap, L. Brandsma et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 1200.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Esters α-fluorocinnamiques et β-fluorostyrènes : Dérivés para-substitués* cis *et* trans. Note (*) de M. **Elias Elkik** et Mme **Charlette Francesch**, présentée par M. Henri Normant.

Préparation d'esters α-fluorocinnamiques para-substitués *cis* et *trans* et des acides correspondants. La décarboxylation de ces derniers conduit aux β-fluorostyrènes para-substitués.

La préparation d'esters α-fluorocinnamiques, par condensation en milieu alcalin, d'un aldéhyde aromatique avec le fluoracétate d'éthyle (réaction de Darzens), a déjà été décrite [(1), (2)] :



A côté de l'ester fluorocinnamique on trouve l'acide correspondant, et, comme produit secondaire que nous n'avions pas signalé auparavant, l'acide β-hydroxy α-fluorodihydrocinnamique (5 à 10 %). Nous avions effectué cette réaction dans les cas où X = H, CH_3 et CH_3O. En vue de déterminer, en R. M. N., s'il existe une relation, du type relation de Hammett, pour différents substituants, avec les déplacements chimiques du proton en α ou du fluor en β du noyau aromatique, il était nécessaire d'étendre cette réaction aux dérivés où X = Cl et NO_2. Il s'agit toujours de produits para-substitués; nous n'avons pas abordé jusqu'à présent l'étude des dérivés méta.

La condensation de l'aldéhyde *p*-chlorobenzoïque avec le fluoracétate d'éthyle nous a fourni l'ester fluorocinnamique attendu. Par contre, avec l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque, les résultats ont été négatifs. L'ester *p*-nitro α-fluorocinnamique a finalement été préparé à partir de l'acide correspondant, obtenu lui-même par nitration du dérivé non substitué suivant une méthode décrite par Muller (3) pour l'acide cinnamique.

Les esters fluorocinnamiques 1 à 4, produits de la réaction de Darzens, sont, dans une forte proportion : 90 %, les dérivés *trans* (phényle et éthoxycarbonyle). Leur isomérisation en esters *cis* 1 C à 4 C a été effectuée par irradiation ultraviolette, suivant la technique que nous avions décrite pour un exemple particulier (4). Cette irradiation conduit à un mélange d'esters riche en isomères *cis* : 60 à 70 %. Cependant, la séparation de ce dernier par distillation n'a pu être réalisée que pour X = H ou CH_3. Pour X = CH_3O ou Cl la séparation a été effectuée par C. P. P. V. L'ester nitré *cis* 5 C a été obtenu par la même voie que le *trans* 5 T : nitration de l'acide non substitué *cis*.

TABLEAU.

X—C₆H₄—CH=CF—R.

N°	X.	R.		É (°C/mm Hg) [F (°C)].	U. V. [a] λ (mμ).	U. V. [a] $\varepsilon.10^{-3}$.	I. R. [b] ν_{CO}.	I. R. [b] $\nu_{C=C}$.
1...	H	COOEt	T	93/$_{0,0}$	274	22,9	1730	1660
	»	»	C	82/$_{1,5}$	274	11,0	1720	1655
2...	CH_3	»	T	99/$_{0,2}$	280	24,2	1720	1662
	»	»	C	89-90/$_{0,4}$	283	11,6	1725	1650
3...	CH_3O	»	T	122-3/$_{0,5}$ (F 43)	297	21,6	1730	1665
	»	»	C	119/$_{0,3}$	299	13,5	1725	1640
4...	Cl	»	T	106/$_{0,7}$ (F 38)	280,5	33,8	1735	1660
	»	»	C	—	281	12,9	1728	1650
5...	NO_2	»	T	(F 131)	298	24,3	1740	1665
	»	»	C	(F 72)	290	13,7	1736	1661
6...	H	COOH	T	F 163	273	24,6	1696	1646
	»	»	C	F 124	271	10,3	1711	1650
7...	CH_3	»	T	F 174	280,5	26,2	1695	1650
	»	»	C	F 102	282	11,0	1710	1640
8...	CH_3O	»	T	F 208	297	27,6	1675	1645
	»	»	C	F 153	298	14,5	1708	1638
9...	Cl	»	T	F 202	278	24,6	1695	1659
	»	»	C	F 141-142	278	9,2	1709	1652
10...	NO_2	»	T	F 234	302	18,0	1695	1659
	»	»	C	F 192	294	14,2	1710	1643
11...	H	H	T	53/$_{10}$	242	12,4	—	1662
	»	»	C	52/$_{18}$	242	17,6	—	1659
12...	CH_3	»	T	59/$_{12}$	246	18,0	—	1668
	»	»	C	59/$_{12}$	246	16,3	—	1665
13...	CH_3O	»	T	91/$_{12}$	254	20,0	—	1665
	»	»	C	93/$_{12}$	253,5	20,0	—	1663
14...	Cl	»	T	70/$_{10}$	248	20,2	—	1664
	»	»	C	72/$_{12}$	249	26,5	—	1667
15...	NO_2	»	T	([c])	—	—	—	1663
	»	»	C	F 50	288	16,2	—	1660

([a]) Solvant : cyclohexane, sauf acides; 10 : alcool absolu et acides 6 à 9 : cyclohexane + alcool (— de 1 %).

([b]) Dans CCl_4.

([c]) Mélange à 30 % de *cis*.

(Pour les esters et acides, en ultraviolet, seule la bande de grande longueur d'onde est indiquée.)

Les acides fluorocinnamiques *cis* : 6 C à 9 C ou *trans* 6 T à 9 T ont été préparés par saponification des esters correspondants et recristallisés dans le benzène. Les acides *trans*, utilisés dans les réactions de décarboxylation, sont fournis, en partie, par la condensation de Darzens. Les acides nitrés *cis* 10 C ou *trans* 10 T, obtenus par la méthode de Muller ([3]), sont un mélange de dérivés para contenant une faible proportion de dérivés ortho. Ces derniers, plus solubles, sont éliminés par recristallisation dans l'alcool absolu.

Les β-fluorostyrènes *cis* (aryle et fluor) 11 C à 14 C ont été préparés par décarboxylation des acides fluorocinnamiques *trans* correspondants, par une méthode déjà décrite ([2]). Les fluorostyrènes *trans* 11 T et 12 T ont été obtenus de même à partir des acides 6 C et 7 C.

Les fluorostyrènes *trans* 13 T et 14 T, pour lesquels nous ne disposions pas, en quantités suffisantes, des acides *cis* correspondants, nous avons utilisé les acides β-hydroxy α-fluorohydrocinnamiques, produits de la réaction initiale. La décarboxylation de ces hydroxyacides, dans les mêmes conditions que précédemment, conduit aux fluorostyrènes contenant 85 à 90 % de l'isomère *trans* :



$$\text{Ar—CHOH—CHF—COOH} \rightarrow \text{Ar—CH}=\text{CHF}+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}.$$

Ainsi, dans les produits de condensation d'un aldéhyde aromatique avec le fluoracétate d'éthyle, l'ester (ou l'acide) fluorocinnamique conduit au β-fluorostyrène *cis*, l'acide β-hydroxylé au *trans*. L'étude du mécanisme de ces réactions et leur stéréochimie est en cours.

Pour les *p*-nitro β-fluorostyrènes, moins volatils que la quinoléine, utilisée comme solvant, nous avons suivi, pour la décarboxylation, un mode opératoire voisin de celui décrit par Wiley pour les analogues non fluorés ([5]).

L'étude par R. M. N. (H et F) des produits indiqués dans le tableau fait l'objet d'une publication séparée.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

([1]) E. Elkik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2258.
([2]) E. Elkik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1569.
([3]) C. L. Muller, *Ann.*, 212, 1882, p. 124.
([4]) E. Elkik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1371.
([5]) R. H. Wiley et N. R. Smith, *Org. Synth., Coll.*, IV, 1963, p. 731.

(Laboratoire de Chimie,
École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés d'hétérocycles nouveaux : la pyranno-[4.3-b] pyridine et la pyranno-[3.4-c] pyridine.* Note (*) de

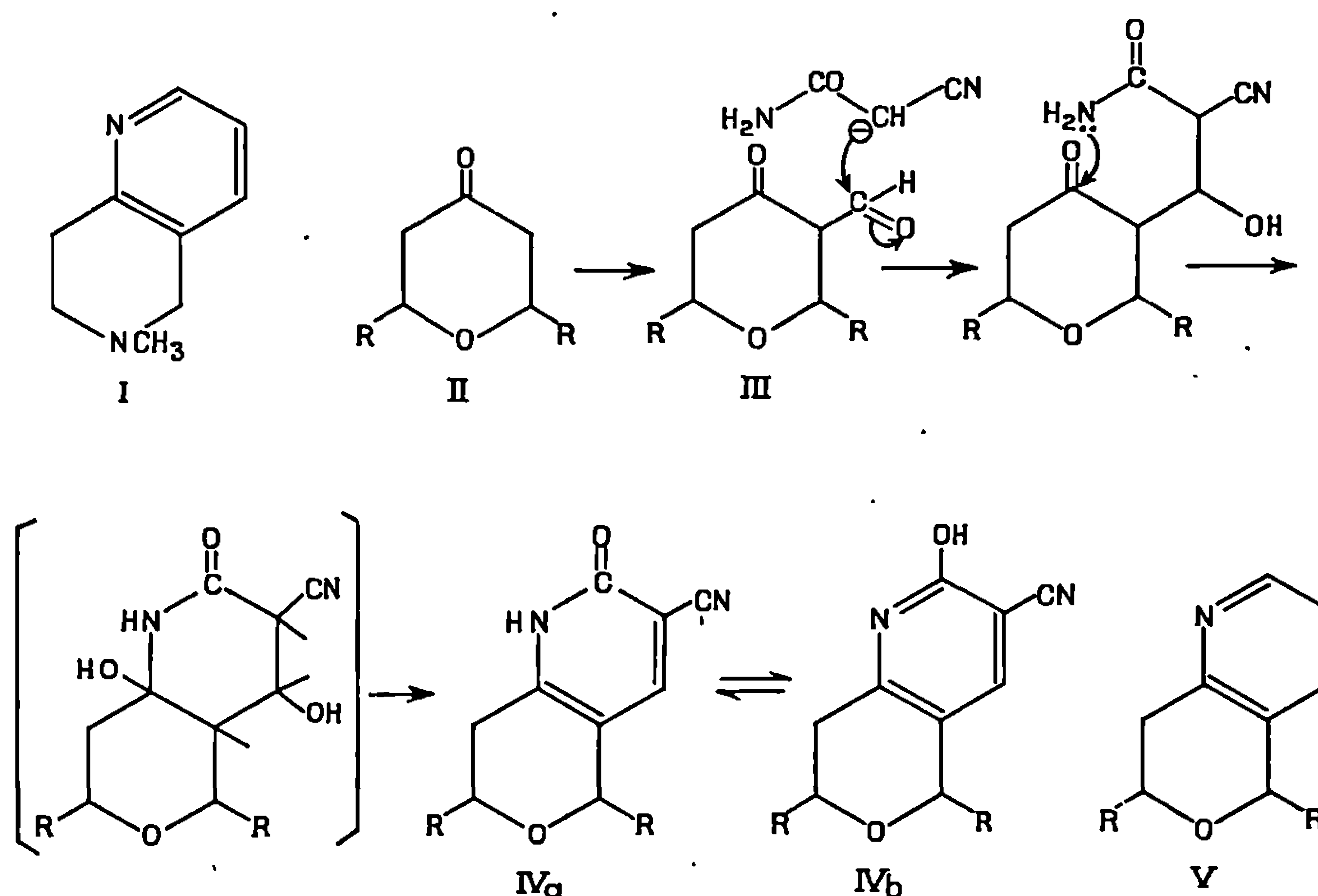
MM. **Christian Eskenazi, Henri Sliwa** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation du cyanacétamide sur les tétrahydro-γ-pyrones carbaldéhydes-3 ou celle du malonate d'éthyle sur l'amino-4 dihydro-2.3 α-pyranne carboxylate d'éthyle-5 conduisent au système de la pyranno-[4.3-b] pyridine.

L'action du cyanacétamide sur la carbéthoxy-3 tétrahydro-γ pyrone mène à l'annellation de la pyranno-[3.4-c] pyridine.

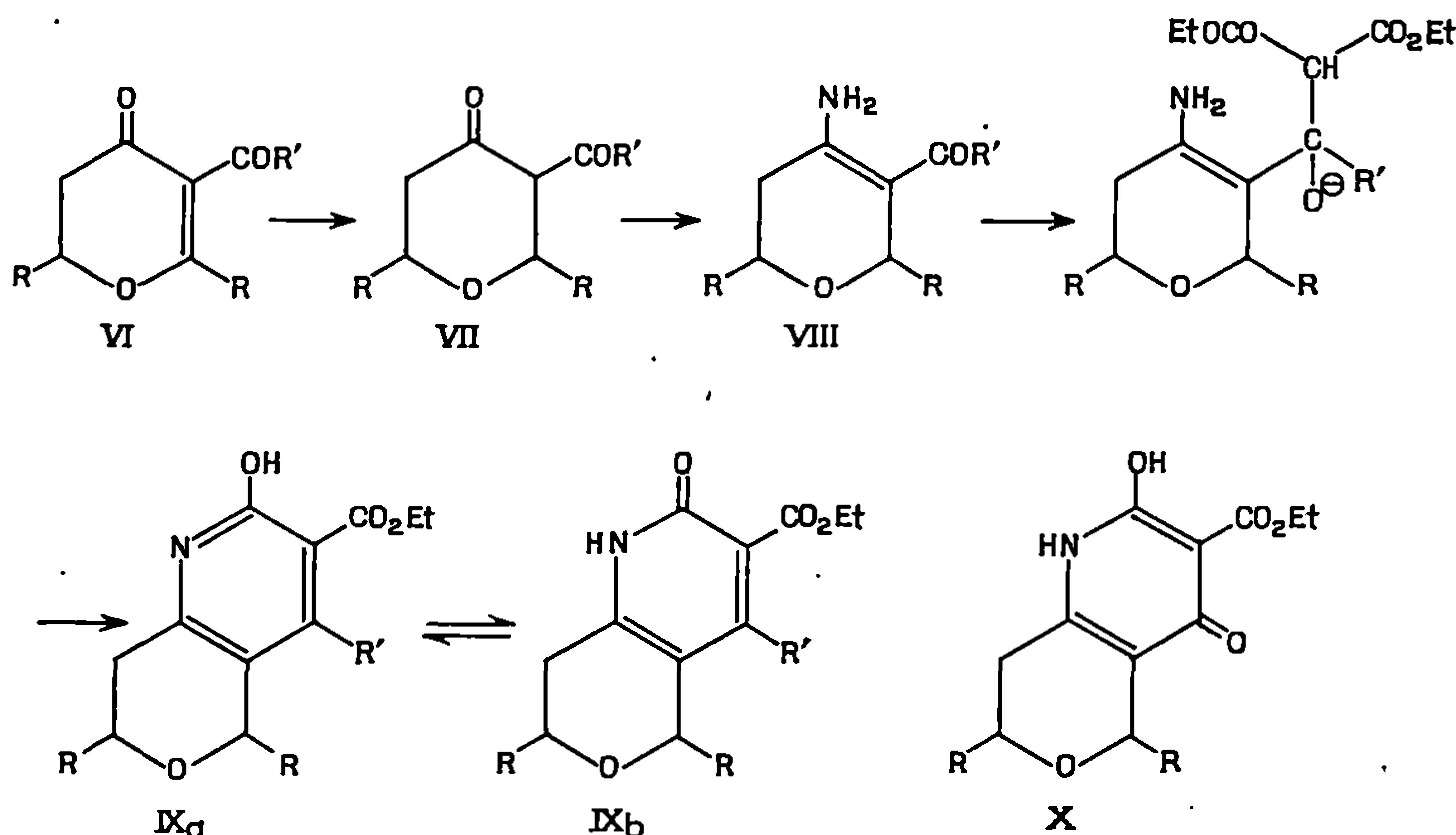
1. Système de la pyranno [4.3-b] pyridine. — La synthèse de la tétrahydro-5.6.7.8 méthyl-6 naphtyridine-1.6 (I) a été réalisée à partir de la N-méthylpipéridone-4 par F. Haglid ([1]). Il nous a semblé que la même réaction, appliquée à la tétrahydro-γ-pyrone (II), R = H, pourrait nous conduire au système de la pyranno-[4.3-b] pyridine (V). En fait, l'accès à la γ-pyrone à partir de l'acide chélidonique ([2]) est délicat. Nous avons préféré utiliser la diméthyl-2.6 γ-pyrone, d'obtention aisée à partir de l'acide déhydracétique, et dont l'hydrogénation en (II), R = CH_3, se fait avec un rendement acceptable.

La formation de (II), en présence de méthylate de sodium, conduit à l'énolate du β-cétoaldéhyde (III), que l'on oppose directement au cyanacétamide. Cet énolate, base forte, provoque la formation du carbanion cyanacétamide, qui se condense sur (III) par une réaction du type Cope; la cyclisation et la déshydratation sont ensuite spontanées, dans les conditions d'un entraînement azéotropique de l'eau formée.



Le β-cétoaldéhyde (III), $R = CH_3$, a pu être isolé. La réaction conduit ainsi à la cyano-3 hydroxy-2 diméthyl-5.7 dihydro-7.8 pyranno-[4.3-*b*] pyridine (IV *b*), dont l'étude R. M. N. conduit à proposer la formule d'une α-pyridone (IV *a*) tautomère. Le passage de (IV) à (V), $R = CH_3$, par des méthodes classiques, est en cours d'étude. (IV) est obtenu avec un rendement de 30 % à partir de la tétrahydropyranone (II).

Le système de la pyranno-[4.3-*b*] pyridine peut être créé, avec un rendement nettement meilleur, à partir de la carbéthoxy-5 ou de l'acétyl-5 dihydro-2.3 diméthyl-2.6 γ-pyrone (VI), ($R = OEt$ ou CH_3), préparées selon ([3]), Rdt 85 %. Les tétrahydropyrones (VII), obtenues par hydrogénation sur palladium, sont transformées en énamines (VIII) isolables, et dont la structure est prouvée par R. M. N. La condensation sur (VIII) du carbanion du malonate d'éthyle conduit directement au produit cyclisé (IX).



Dans le cas de (VI), $R' = -CH_3$, on obtient le composé (IX *b*) : le spectre R. M. N. est en accord avec la forme pyridone, en solution dans le diméthylsulfoxyde.

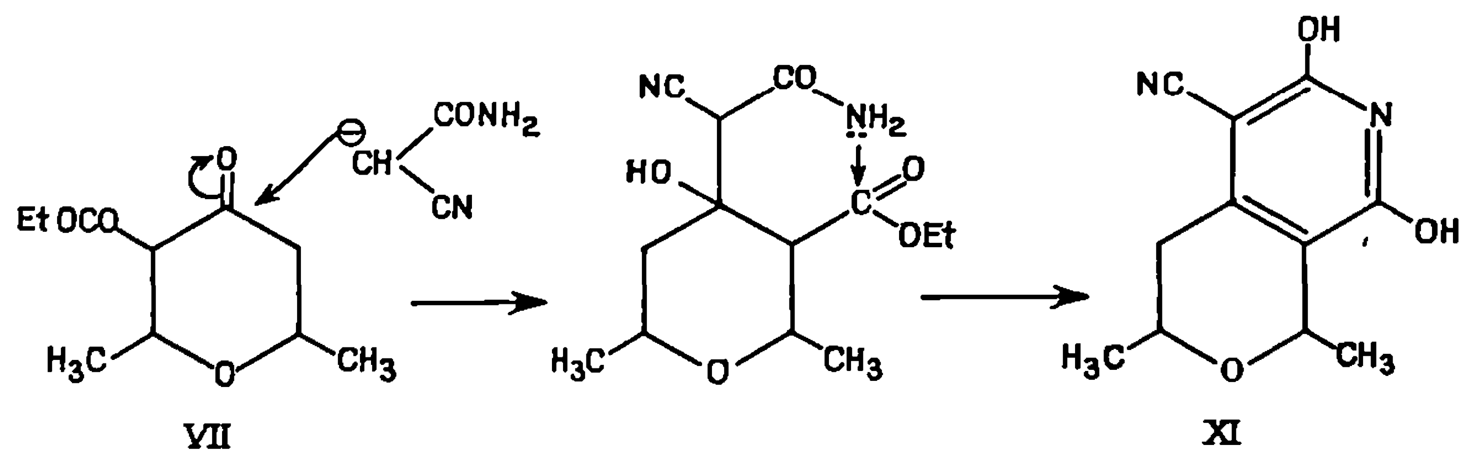
Pour (VI), $R' = OC_2H_5$, le composé isolé est encore sous la forme pyridone (en solution dans $CDCl_3$). Mais le groupe OC_2H_5 a été remplacé par —OH, si bien que l'on peut écrire le produit sous la forme (IX *b*), $R' = -OH$, ou sous la forme γ-pyridone (X) tautomère, plus probable.

Chacun des stades de cette synthèse se fait avec un rendement supérieur à 80 %.

2. Système de la pyranno-[3.4-*c*] pyridine. — Le β-cétoester (VII) est utilisable également pour accéder au système de la pyranno-[3.4-*c*] pyridine. En effet, la condensation sur (VIII), $R = OC_2H_5$, du cyanacé-

tamide, en milieu benzénique et en présence de pipéridine, conduit à la formation de (XI).

Le carbanion issu du cyanacétamide attaque vraisemblablement d'abord le carboxyle du β-cétoester, et la cyclisation est encore spontanée :



La dihydroxy-2.8 diméthyl-5.7 cyano-3 dihydro-4.5 pyranno-[3.4-*c*] pyridine précipite [Rdt 85 % à partir de (VIII)] sous forme de sel de pipéridinium : la condensation doit être menée avec une quantité suffisante de pipéridine. La « base » libre, libérée quantitativement de son sel par HCl, se comporte comme monoacide plus fort que l'acide acétique; une seule espèce de protons d'hydroxyle apparaît en R. M. N. : un échange rapide entre deux formes pyridone est possible.

De plus, (XI) est hygroscopique et peut cristalliser de l'eau sous forme d'hémihydrate, et de l'éthanol avec une molécule d'alcool.

Tous les essais d'hydrolyse de la fonction nitrile, même par la méthode de Radziszewski, ont échoué : la fragilité du cycle oxygéné est ici incompatible avec les conditions drastiques nécessaire pour la transformation d'un nitrile encombré. Nous avons réalisé, sur l'acétylacétate d'éthyle comme modèle, une suite de réactions (Rdt 80 %) qui doit permettre d'atteindre (XI) sans groupe cyano : condensation avec l'acide cyanacétique, décarboxylation, et hydrolyse du nitrile en amide : à partir de l'acétylacétate d'éthyle, on obtient directement la dihydroxy-2.6 γ-picoline.

L'étude détaillée des produits mentionnés dans cette Note sera publiée dans un autre Recueil.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) F. HAGLID, *Ark. Kémi.*, 26 (41), 1967, p. 489-495.

(2) WILDE, *Annalen*, 127, 1863, p. 165; HAITINGER et LIEBEN, *Monalshefte*, 5, 1884, p. 363.

(3) S. GÉLIN et R. GÉLIN, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1968, p. 288.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoire de Chimie XIV,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Photoionisation de radicaux piégés en phase solide.*

Note (*) de MM. **Claude Chachaty**, **Alain Forchioni** et **Jacques Desalos**, présentée par M. Francis Perrin.

La photoionisation à 254 nm des radicaux $CH_3\dot{C}HOH$ piégés dans l'éthanol vitreux peut être mise en évidence en captant les électrons par N_2O. La mesure de la quantité d'azote formé en fonction de la dose de rayonnement ultraviolet absorbée, permet d'évaluer à 0,0015 le rendement quantique de photoionisation.

Pour expliquer la photopolymérisation de l'acétaldéhyde, Finkelshtein ([1]) suppose l'intervention des cations produits par photoionisation de radicaux piégés. Il a en effet calculé que les potentiels d'ionisation des radicaux $CH_3\dot{C}O$ et $CH_3\dot{C}HOH$, respectivement égaux à 8 et 7 eV en phase gazeuse sont réduits dans l'acétaldéhyde solide à 4,4 eV pour $CH_3\dot{C}O$ et à 2,5 eV pour $CH_3\dot{C}HOH$, ce qui rend possible leur photoionisation à des longueurs d'onde supérieures à 250 nm. Le mécanisme prédominant de polymérisation des aldéhydes étant ionique, la photopolymérisation de l'acétaldéhyde solide, amorcée par un rayonnement ultraviolet d'énergie ≤ 5 eV serait une vérification de l'hypothèse de Finkelshtein, s'il n'y avait aussi possibilité d'une contribution radicalaire [([2]), ([3])]. Nous avons donc cherché à mettre en évidence d'une manière plus directe la photoionisation d'un radical en phase solide, en photolysant dans le proche ultraviolet $CH_3\dot{C}HOH$ piégé dans l'éthanol vitreux contenant en solution du protoxyde d'azote N_2O, capteur spécifique d'électrons.

Les radicaux $CH_3\dot{C}HOH$ ont été formés à 77°K par photolyse de H_2O_2 10^{-2} M et 10^{-3} M dans l'éthanol soigneusement purifié par distillation. Ces solutions, dégazées sous une pression de 10^{-4} Torr dans des ampoules de silice, ont été photolysées à l'aide d'une lampe à basse pression de vapeur de mercure. Le rayonnement de longueur d'onde inférieure à 220 nm, susceptible de photolyser directement l'éthanol, était éliminé par un filtre d'eau non distillée. L'intensité lumineuse reçue par l'échantillon est de $4{,}2 \cdot 10^{16}$ quanta.cm^{-3}.s^{-1} pour 220 nm $< \lambda <$ 350 nm, domaine dans lequel H_2O_2 et $CH_3\dot{C}HOH$ absorbent essentiellement. La majeure partie du rayonnement ultraviolet provient de la raie de réso-

nance du mercure à 253,7 nm. A cette longueur d'onde le coefficient d'extinction molaire est de 19,6 l.mole^{-1}.cm^{-1} pour H_2O_2 et de 710 ± 170 l.mole^{-1}.cm^{-1} pour $CH_3\dot{C}HOH$. Le rendement en azote formé lors de la capture des électrons par N_2O a été mesuré par chromatographie, la concentration des radicaux les plus stables produits en cours de photolyse ($CH_3\dot{C}HOH$ et $\dot{C}_2H_5$) étant déterminée par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.).

Les réactions qui nous paraissent jouer un rôle essentiel dans le phénomène étudié sont :

(1) $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,OH^{\cdot}$

(2) $\dot{O}H + C_2H_5OH \rightarrow CH_3\dot{C}HOH + H_2O$

(3) $\begin{cases} CH_3\dot{C}HOH \xrightarrow{h\nu} (CH_3\dot{C}HOH)^* \quad (^4) \\ (CH_3\dot{C}HOH)^* + C_2H_5OH \rightarrow \dot{C}_2H_5 + CH_3CHO + H_2O \end{cases}$

(4) $CH_3\dot{C}HOH \xrightarrow{h\nu} (CH_3CHOH)^+ + e^-$

(5) $e^- + 2\,C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5O^- + H_2 + CH_3\dot{C}HOH$ (5)

(6) $e^- + N_2O \rightarrow N_2 + O^-$

(7) $O^- + C_2H_5OH \rightarrow OH^- + CH_3\dot{C}HOH$

La contribution de la réaction (5), dont la constante de vitesse à température ambiante est plus de 10^5 fois inférieure à celle de la réaction (6) (6), est certainement négligeable pour les photolyses effectuées à 77°K en présence de N_2O 0,2 M. La possibilité d'une réaction de $OH^{\cdot}$ sur N_2O est exclue dans le cas présent, puisque la concentration de C_2H_5OH est 100 fois supérieure à celle de N_2O. Des expériences témoins de R. P. E. et de chromatographie nous ont montré, d'autre part, qu'en absence de H_2O_2, la photolyse de C_2H_5OH et la formation d'azote à partir de N_2O sont tout à fait négligeables. Nous avons confirmé l'existence de la réaction (4) en photolysant le système H_2O_2, C_2H_5OH, N_2O en présence de C_3H_7Cl 2 M, qui est un capteur d'électrons ($C_3H_7Cl + e^- \rightarrow \dot{C}_3H_7 + Cl^-$) n'absorbant pas au-dessus de 220 nm et réduit sensiblement le rendement d'azote (*fig.*). Enfin, nous avons constaté que la nature et la concentration des radicaux sont les mêmes en absence ou en présence de N_2O, puisque $CH_3\dot{C}HOH$ détruit par photoionisation [réaction (4)], est régénéré par les réactions (5) ou (7).

En admettant que la concentration de $CH_3\dot{C}HOH$, e^-, $OH^{\cdot}$ et O^- soit stationnaire dès le commencement de la photolyse, on obtient pour le rendement en azote :

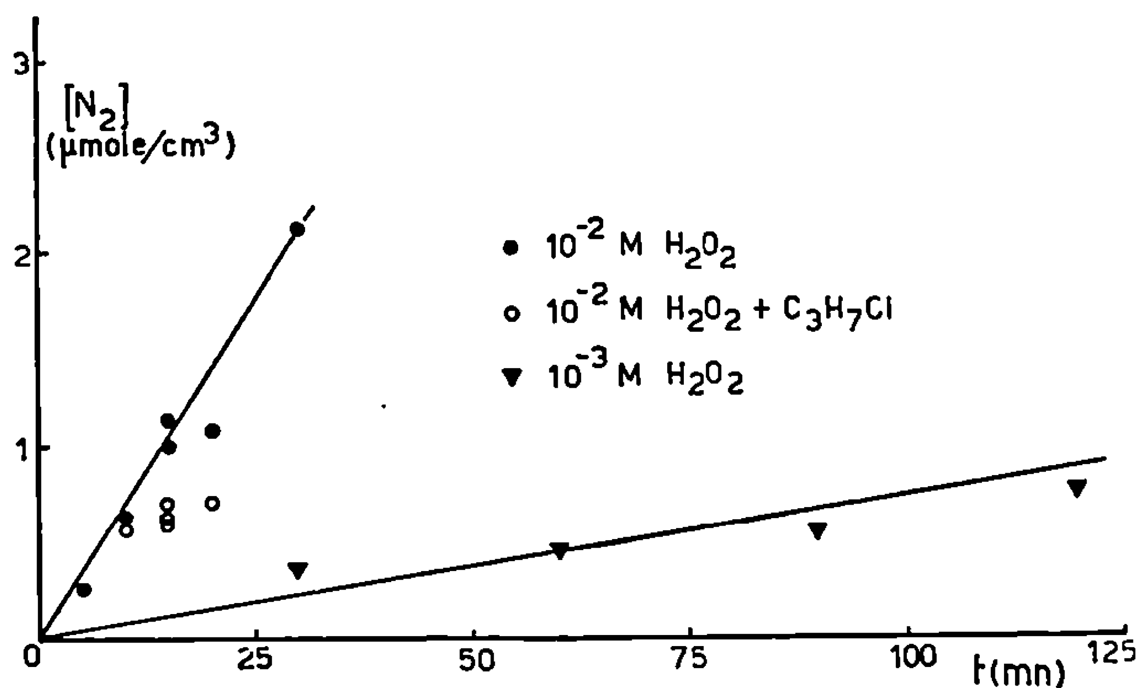
$$\dot{[N_2]} = \frac{2\,\Phi_4}{\Phi_3}[H_2O_2]_0[1 - \exp(-\varepsilon_1\Phi_1 D I t)],$$

Φ_1, Φ_3 et Φ_4 sont les rendements quantiques des réactions (1), (3) et (4). $[H_2O_2]_0$ est la concentration initiale de H_2O_2 dont ε_1 est le coefficient

d'extinction à 240 nm, D est l'épaisseur de la cellule de photolyse, t la durée de photolyse et I l'intensité lumineuse à 240 nm ($0,7.10^{-4}$ einstein.l^{-1}). La figure montre que $[N_2]$ est sensiblement linéaire en fonction du temps et donc que $[H_2O_2]$ diminue peu pour les temps de photolyse considérés, on a donc

$$[N_2] \simeq \frac{2\,\varepsilon_1 \Phi_1 \Phi_4}{\Phi_3} DIt[H_2O_2]_0.$$

Ayant déterminé par R. P. E., $\Phi_1 = 0,5$, $\Phi_3 = 1,5.10^{-2}$, on déduit de la pente des droites (*fig.*) que le rendement quantique de photoionisation Φ_4



Rendement d'azote en fonction du temps de photolyse pour une solution 0,2 M de N_2O dans C_2H_5OH à 77°K.

est de l'ordre de $1,5.10^{-3}$. De nombreuses publications ont été consacrées à la photolyse directe ou sensibilisée de l'éthanol vitreux. Ces travaux n'ont pas tenu compte de la photoionisation éventuelle des radicaux formés, mais il semble qu'elle ne joue en fait qu'un rôle secondaire étant donné son faible rendement quantique et la régénération constante des radicaux photsoionisés. Nos résultats permettent néanmoins d'expliquer l'origine du spectre d'absorption, très semblable à celui de l'électron olvaté que Symons (7) a observé en photolysant H_2O_2 dans C_2H_5OH à 77°K et de rendre compte en partie du rendement élevé d'hydrogène, obtenu lors de la photolyse de $CH_3\dot{C}HOH$ piégé dans l'éthanol (8).

Mme Grand, du laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences d'Orsay, a déterminé le spectre d'absorption de $CH_3\dot{C}HOH$ à 77°K.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) YE. I. FINKELSHTEIN, *Visokomol. Soyed.*, A, 9, 1967, p. 70.
(2) C. CHACHATY, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris, 1962.

([3]) C. CHACHATY et R. MARX, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 787.
([4]) H. S. JUDEIKIS et S. SIEGEL, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 3625.
([5]) J. E. BENNETT, B. MILE et A. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, p. 1399.
([6]) M. ANBAR et P. NETA, *J. Appl. Rad. and Isot.*, 18, 1967, p. 493.
([7]) M. C. R. SYMONS et M. G. TOWNSEND, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 263.
([8]) R. H. JOHNSEN, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 2144.

(*Service de Chimie physique,*
Commissariat à l'Énergie atomique,
C.E.N. Saclay, B.P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'adsorption du zinc par une résine dans différents chlorures*. Note (*) de M. **Mario Nardin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le phénomène d'exaltation de l'adsorption de certains éléments dans les résines anioniques en milieu chlorure neutre et acide HCl a déjà été étudié [(1), (2), (3)]. Le même phénomène a été observé en milieu chlorure neutre de nickel (4). Nous présentons dans cette Note, les résultats concernant l'adsorption du zinc par la résine cationique Dowex 50 W×8 en milieu renfermant des chlorures alcalins, alcalinoterreux et des métaux du groupe du fer.

Nous avons étudié l'adsorption du zinc traceur radioactif par la résine « Dowex » 50 W×8 en milieu chlorure des métaux alcalins (Li, Na et K); alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr et Ba) et du groupe du fer (Mn, Fe, Co et Ni). Le pH de ces solutions est compris entre 4 et 6. Toutefois nous les appelons

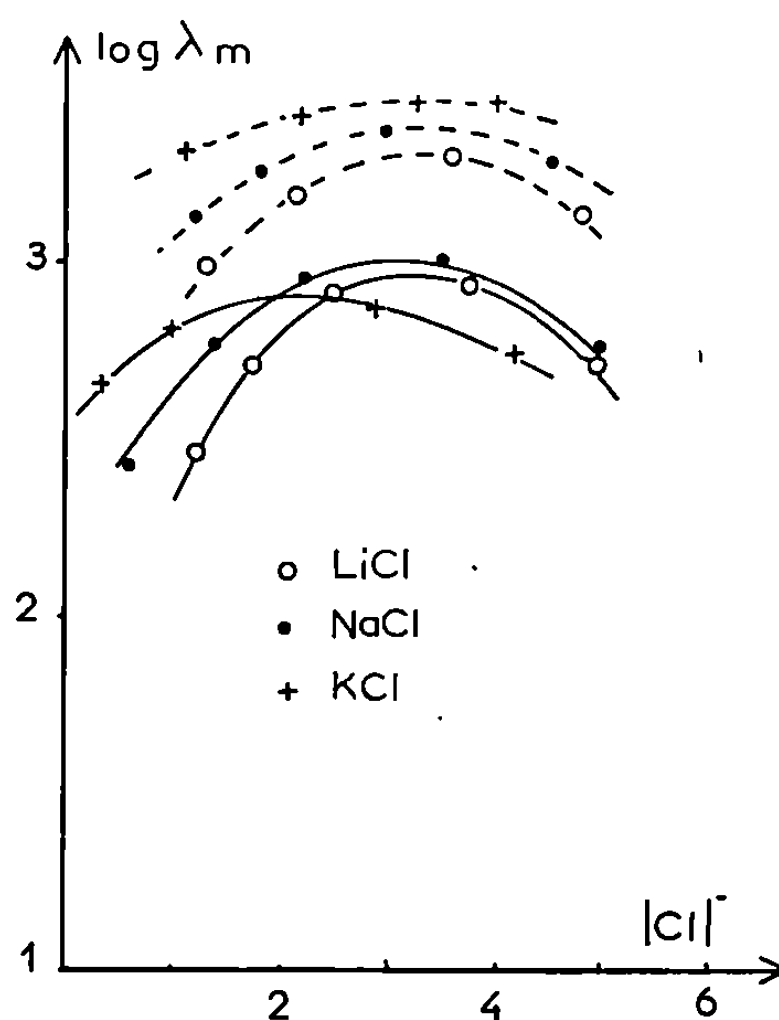


Fig. 1. — Coefficient de partage de Zn (II) en fonction de la normalité en Cl^- en milieu neutre des chlorures des métaux alcalins (trait continu) et en solution des chlorures des métaux alcalins dans l'acide 0,1 N HCl (trait discontinu) sur la résine « Dowex » 50 W×8.

chlorures neutres car il n'y a pas d'acide libre dosable à la température ambiante. Nous avons choisi le zinc parce qu'il n'est pas adsorbé en milieu acide HCl concentré et il nous semble pour cette raison le meilleur exemple pour comparer les facteurs qui favorisent sa fixation sur la résine.

Le coefficient de partage λ_m est défini comme le rapport de la quantité d'élément adsorbé par 1 g de résine sèche à la quantité d'élément contenu dans 1 ml de solution; il est déterminé par la méthode de saturation de la résine (4).

En solution neutre l'affinité de Zn (II) traceur pour la résine varie avec le milieu où il se trouve. En milieu chlorure neutre des métaux alcalins de normalité en chlorure inférieure à 2, l'affinité du zinc pour la résine « Dowex » 50 W×8 est (*fig.* 1) :

$$(Zn)_K > (Zn)_{Na} > (Zn)_{Li}$$

et pour les solutions plus concentrées l'ordre d'affinité devient :

$$(Zn)_{Na} > (Zn)_{Li} > (Zn)_K.$$

L'inversion de l'affinité de certains éléments pour la résine cationique a été également observée en milieu HCl, $HClO_4$, HNO_3, etc. concentrés ([5]).

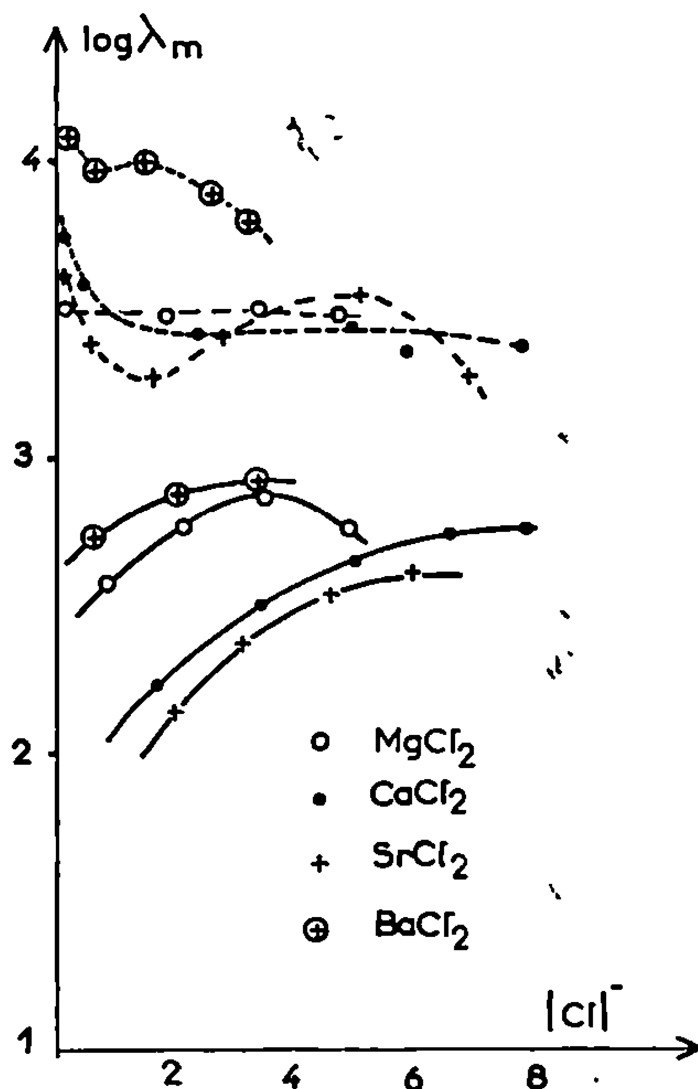


Fig. 2. — Coefficient de partage de Zn (II) en fonction de la normalité en Cl^- en milieu chlorure des métaux alcalino-terreux (trait continu) et en solution des chlorures des métaux alcalino-terreux dans l'acide 0,1 N HCl (trait discontinu) sur la résine « Dowex » 50 W×8.

Pour les alcalino-terreux, il est difficile de travailler à de fortes normalités en chlorure et de comparer l'affinité du zinc pour la résine « Dowex » 50 W×8 à cause de la grande différence de solubilité des chlorures; cependant, pour des normalités inférieures à 4 N en ions Cl^-, nous pouvons établir l'ordre suivant d'affinité du zinc pour la résine « Dowex » 50 W×8 (*fig.* 2) :

$$(Zn)_{Ba(II)} > (Zn)_{Mg(II)} > (Zn)_{Ca(II)} > (Zn)_{Sr(II)}.$$

En milieu chlorures des métaux du groupe du fer, l'affinité du zinc pour la résine cationique « Dowex » 50 W×8 est (*fig.* 3) :

$$(Zn)_{Mn(II)} > (Zn)_{Fe(II)} > (Zn)_{Co(II)} > (Zn)_{Ni(II)}.$$

En milieu chlorure des métaux du groupe du fer, l'affinité du zinc pour la résine « Dowex » 50 W×8 augmente avec le rayon atomique du cation ($r_{Mn^{2+}} > r_{Fe^{2+}} > r_{Co^{2+}} > r_{Ni^{2+}}$). Cet ordre d'affinité est approximativement respecté avec les chlorures alcalins mais non respecté pour les chlorures alcalino-terreux.

Si on ajoute à la solution de chlorure des métaux alcalins et alcalino-terreux de l'acide HCl 0,1 N, l'ordre d'affinité du zinc pour la résine « Dowex » 50 W×8 est complètement rétabli pour les alcalins et partiellement pour les alcalino-terreux (*fig.* 1 et 2). D'autre part, le zinc est

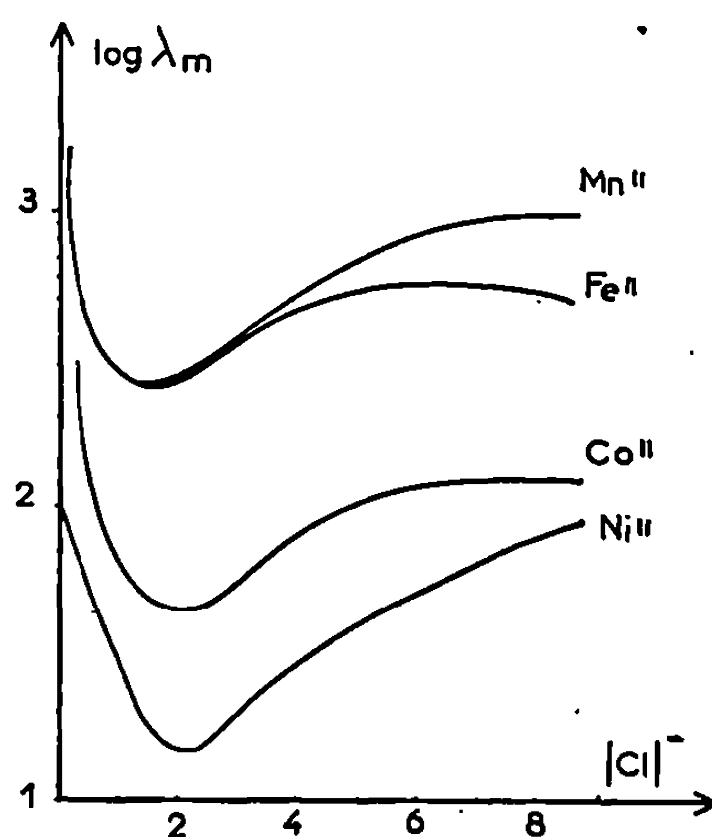


Fig. 3. — Coefficient de partage de Zn (II) en fonction de la normalité en Cl⁻ en milieu chlorure neutre des métaux du groupe fer, sur la résine « Dowex » 50 W×8.

adsorbé par la résine « Dowex » 50 W×8 par un mécanisme d'échange cationique :



$$2H^{+}—R + (Zn^{2+})_S \rightleftharpoons Zn^{+}—R_2 + 2(H^{+})_S,$$

où R est la résine et la lettre S indique que l'ion entre parenthèses, se trouve en phase solution. En appliquant la loi d'action de masse et par un calcul simple, on a

$$\lambda_m^{Zn} = \frac{(H^+)_R^2 (\gamma^{Zn})_S (\gamma^{H^+})_R^2}{(H^+)_S^2 (\gamma^{Zn})_R (\gamma^{H^+})_S^2}$$

qui montre que le coefficient de partage du zinc est inversement proportionnel au carré du coefficient d'activité de l'hydrogène en solution. La concentration de l'hydrogène dans les solutions varie très faiblement et peut être considérée comme constante. Le coefficient d'activité de l'hydrogène en solution varie d'un milieu à l'autre. On a

$$(\gamma^{H^+})_{LiCl} > (\gamma^{H^+})_{NaCl} > (\gamma^{H^+})_{KCl} \quad (^6).$$

Dans les solutions où le coefficient d'activité de l'hydrogène en phase aqueuse est grand, le zinc est faiblement adsorbé. L'adsorption augmente quand on diminue la valeur du coefficient d'activité de l'hydrogène. C'est ce qu'on a vérifié sur les courbes 1 et 2. L'addition d'acide HCl aux solutions de chlorure diminue la valeur de ce coefficient et on constate que l'adsorption du zinc augmente, toutes conditions égales par ailleurs.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

(1) R. A. Horne, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1651-1662 et 62, 1958, p. 873.

(2) F. Nelson et K. A. Krauss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5916.

(3) J. L. Ryan et E. J. Wheelwright, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1959, p. 60.

(4) M. Nardin, A. M. Wache et Vu Quang Kinh, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 4, 1969, p. 311.

(5) D. C. Whitney et R. M. Diamond, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 1284; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 219.

(6) H. S. Harned et B. Owen, *The Phys. Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold Publishing Co, New-York, 1963, p. 593.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres d'émission des solides transparents vitreux irradiés à 77°K par un laser à rubis déclenché.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Marteel**, **Bernard Vidal** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les solides transparents émettent après leur irradiation par un laser à rubis déclenché, une fluorescence de lumière diffusée autour de la fréquence excitatrice. Les spectres de cette luminescence sont étudiés. Elle a été attribuée à un phénomène multiphotonique et excitonique.

Introduction. — Dans un travail précédent (1) nous avons étudié à température ordinaire des phénomènes lumineux de courte durée émis par les solides transparents. Nous avions émis l'hypothèse que ces luminescences étaient dues à des relaxations ayant pour origine des modifications de structure du milieu vitreux.

Afin de vérifier ce point de vue nous avons étudié à basse température (77°K) les spectres d'émission de deux matériaux : le quartz et le polystyrène.

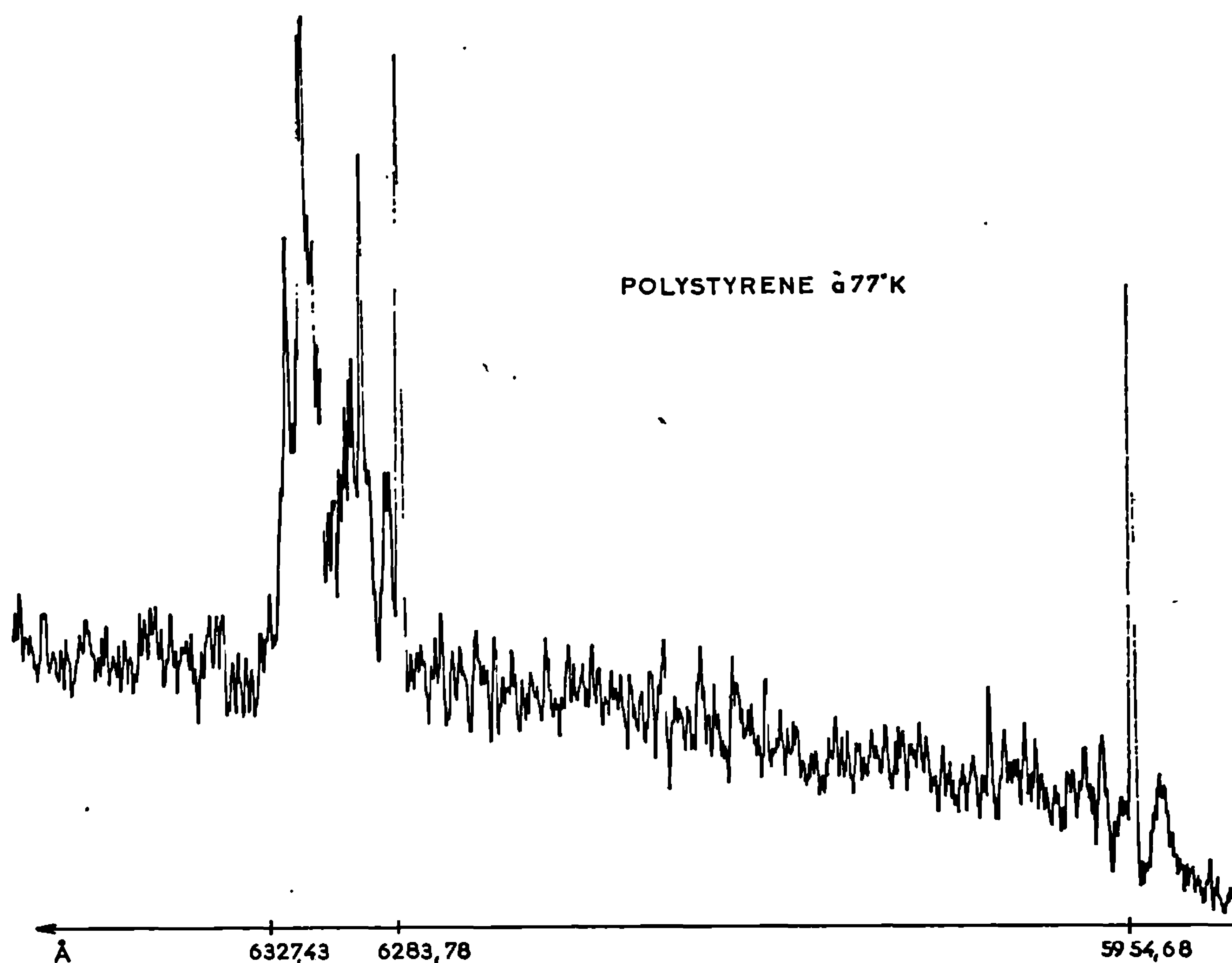
Dispositif expérimental. — Le laser à rubis (0) fournit une impulsion lumineuse dont l'énergie maximale est de 800 mJ à 6 943 Å et la durée de 20 ns. L'émission de l'échantillon placé dans un cryostat est étudiée normalement à la direction du faisceau laser. Elle est enregistrée, grâce à un spectrographe à réseau « Jarrel ASH » sur des plaques « Kodak » 1 F, pour le domaine de 4 200 à 6 900 Å ou « Kodak » 1 N de 6 900 à 8 000 Å. Le signal laser est alterné par un filtre VuV 4 « Sovirel » de 2 mm d'épaisseur et par un filtre MTo à 6 943 Å.

Résultats expérimentaux. — Nous nous sommes adressés à deux matériaux transparents, le quartz et le polystyrène. Le polystyrène a été préparé sous tube scellé à partir du monomère fraîchement distillé afin d'éviter toute impureté. On observe dans les deux cas un phénomène d'allure identique, c'est-à-dire une grande étendue de raies parsemée de quelques-unes plus intenses. On a effectué les enregistrements microdensitométriques. Un exemple caractéristique est donné pour le polystyrène [(2), (3)].

Les résultats des raies prédominantes sont donnés dans le tableau [(4), (5)].

Interprétation. — Un solide transparent pour des photons de fréquence de faible intensité peut absorber simultanément un ou plusieurs photons dont la somme des énergies est supérieure à l'énergie d'activation E_g, lorsque la densité de photons est très forte. Une telle absorption a déjà été observée par plusieurs auteurs [(2) à (5)].

D'autre part, nous savons qu'une paire électron-trou (excitron) prend naissance lors de l'absorption par un solide d'un ou plusieurs photons d'énergie supérieure à l'énergie d'activation E_g. Frenkel [(6), (7)] a proposé pour l'exciton un schéma énergétique.



Par analogie avec le système de l'hydrogène les niveaux d'énergie du type de Rydberg peuvent être exprimés par

$$E_n = -\frac{2^2 m_r e^4}{\Sigma^2 h^2} \frac{1}{n^2},$$

m_r, masse réduite de l'électron;
Σ, constante diélectrique du milieu.

La destruction d'un exciton, c'est-à-dire la recombinaison d'un trou et d'un électron peut libérer l'énergie $E = E_g + E_n$. De plus, sous l'effet du rayon laser nous avons un déplacement des atomes dans le réseau et création d'un réseau d'ordre supérieur. Le réarrangement des atomes et du réseau va libérer une certaine énergie.

On peut attribuer la structure vibrationnelle du spectre étendu de raies, la libération d'énergie due au déplacement des atomes et les raies

TABLEAU I.

Raies d'émission du quartz à 77°K.

4 298,11 Å	6 268,87 Å
–	6 273,44
4 393,56	6 285,99
4 398,95	6 290,45
4 400,61	6 306,22
4 408,08	6 312,03
4 411,88	6 318,26
–	–
5 041,92	6 552,31
5 048,19	–
5 051,88	6 611,24
5 055,03	–
5 059,76	6 789,69
5 063,81	–
5 066,40	7 600,91
5 069,72	7 608,03
5 072,46	7 612,59
5 075,12	7 629,78
5 080,51	7 635,42
5 088,15	7 647,62
–	7 651,60
5 284,69	–
–	7 977,74
5 547,61	–
–	–
5 751,90	–
–	–
5 953,80	–

TABLEAU II.

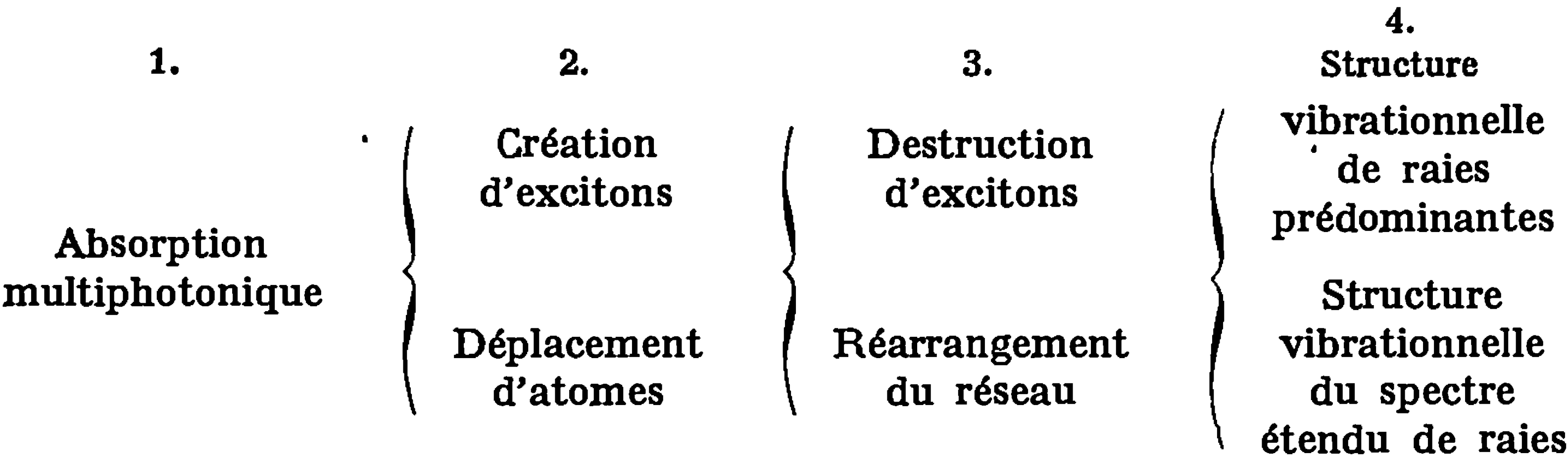
Raies d'émission du polystyrène à 77°K.

4 406,11 Å	5 954,68 Å
4 414,28	–
–	6 283,78
5 061,49	6 287,78
5 067,13	6 297,76
5 069,95	6 305,10
5 078,82	6 315,10
5 083,34	6 321,10
–	6 327,43
5 295,47	–
–	–
5 566, 66	–

discrètes prédominantes à l'énergie due aux excitons, d'où nous pouvons interpréter ces spectres par le modèle suivant :

a. absorption multiphotonique d'où création d'excitons et déplacement d'atomes;

b. destruction des excitons et réarrangement du réseau d'où libération d'énergie.



CONCLUSION. — Il résulte de ces observations que ces spectres d'émission du quartz et du polystyrène peuvent être attribués à une absorption

multiphotonique, à un déplacement d'atomes et à la présence d'excitons. Des expériences de conductimétrie sont actuellement en cours afin de vérifier la présence d'excitons.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) J. P. MARTELL, B. VIDAL et P. GOUDMAND, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969 p. 1188.
(2) R. BRAINSTEIN et N. OOCKMAN, *Phys. Rev.*, 134, 1964, p. 1499.
(3) J. J. HOPFIELD et J. M. WORLOCK, *Phys. Rev.*, 137, 1965, p. 1455.
(4) S. NIKITINE, A. MYSYROWIEZ, J. B. GRUN et R. HEIMBURGER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 94.
(5) J. FRENKEL, *Z. physik*, 37, 1926, p. 572.
(6) J. FRENKEL, *Phys. Rev.*, 37, 1961, p. 17.
(7) J. FRENKEL, *Phys. Rev.*, 37, 1961, p. 1276.

(8) Ce travail a été effectué avec la contribution financière de la D. R. M. E. Contrat n° 68-34-388-00-480-75-01.

(9) Le laser est construit par la Société C. G. E.

*(Laboratoire de Physicochimie
des molécules excitées et radicaux libres,
U. E. R. de Chimie,
Faculté des Sciences de Lille,*
B. P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de l'hydrogène adsorbé sur le comportement électrochimique du nickel.* Note (*) de MM. **Jacques Guitton**, **Bernard Le Gorrec** et **Jean Besson**, présentée par M. Georges Champetier.

Le comportement électrochimique du nickel a été étudié par voltammétrie dans les domaines anodique et cathodique. On montre qu'un traitement cathodique du métal conduit à la formation de deux phases hydrogénées α et β, chacune de ces phases s'oxydant anodiquement à une tension différente.

Le comportement anodique du nickel a fait l'objet de nombreux travaux [(1), (2), (3)]. Ceux-ci cependant semblent n'avoir pas suffisamment tenu compte du fait que le nickel est susceptible de fixer de l'hydrogène, soit en solution solide (phase α), soit sous forme d'un hydrure non stœchiométrique (phase β) [(4), (5)].

Nous nous sommes donc proposé d'étudier parallèlement la formation de ces phases hydrogénées par traitement cathodique et leur influence sur le comportement anodique du nickel.

L'électrolyte est une solution sulfurique (pH 2 à 3) de sulfate de sodium (0,5 M) ne contenant pas d'ions Ni^{2+}. On opère par voltammétrie à variation linéaire ou triangulaire de tension.

Un balayage anodique de tension effectué en solution de pH 2 à la vitesse de $\pm$ 200 mV/s, de — 350 mV/E.C.S. (tension d'abandon) à + 500 mV/E.C.S. sur nickel électrolytique non traité, conduit à une courbe présentant un pic B flanqué de deux épaulements A et C (*fig.* 1). Ces épaulements correspondent à des pics masqués par l'importance du pic B et seront désignés comme tels dans la suite de ce travail. Des courbes tout à fait analogues ont été signalées par Arnold et Vetter (1). Une mesure coulométrique effectuée en régime stationnaire, à une tension légèrement inférieure à e_B, montre que ce pic correspond essentiellement à la dissolution du nickel à l'état Ni^{2+}, dissolution limitée en B par une réaction de passivation.

La même électrode de nickel soumise à un balayage triangulaire de même vitesse dans le domaine cathodique ($e < -340$ mV) à pH 2, conduit aux courbes représentées sur la figure 2. Ces courbes présentent deux extrémums E et F dont les abscisses se déplacent légèrement vers les tensions positives, si le pH augmente de 2 à 3. On remarquera l'influence de l'agitation qui se manifeste seulement pour des tensions inférieures à e_E.

L'électrode de nickel étudiée est alors soumise à un traitement cathodique potentiostatique à tension e_{cath} bien repérée par rapport à e_E et e_F, pendant $t_{cath} = 20$ s, puis étudiée par balayage anodique. On observe les phénomènes suivants :

a. Si $e_{cath} > e_E$, les hauteurs des pics B et C augmentent, que le traitement cathodique ait lieu avec ou sans agitation. Le pic A n'apparaît pas.

b. Si $e_F < e_{cath} < e_E$, avec agitation, la hauteur des pics B et C croît, A reste pratiquement invisible.

c. Si $e_F < e_{cath} < e_E$, sans agitation, le pic A apparaît nettement, les hauteurs de B et C restent supérieures au cas (*a*), mais inférieures au cas (*b*).

d. Si $e_{cath} < e_F$, le pic C augmente aux dépens du pic B et cette augmentation est directement liée à la durée du traitement cathodique.

L'ensemble de ces observations ne peut s'interpréter qu'en admettant que les pics B et C correspondent à l'oxydation des deux formes hydro-

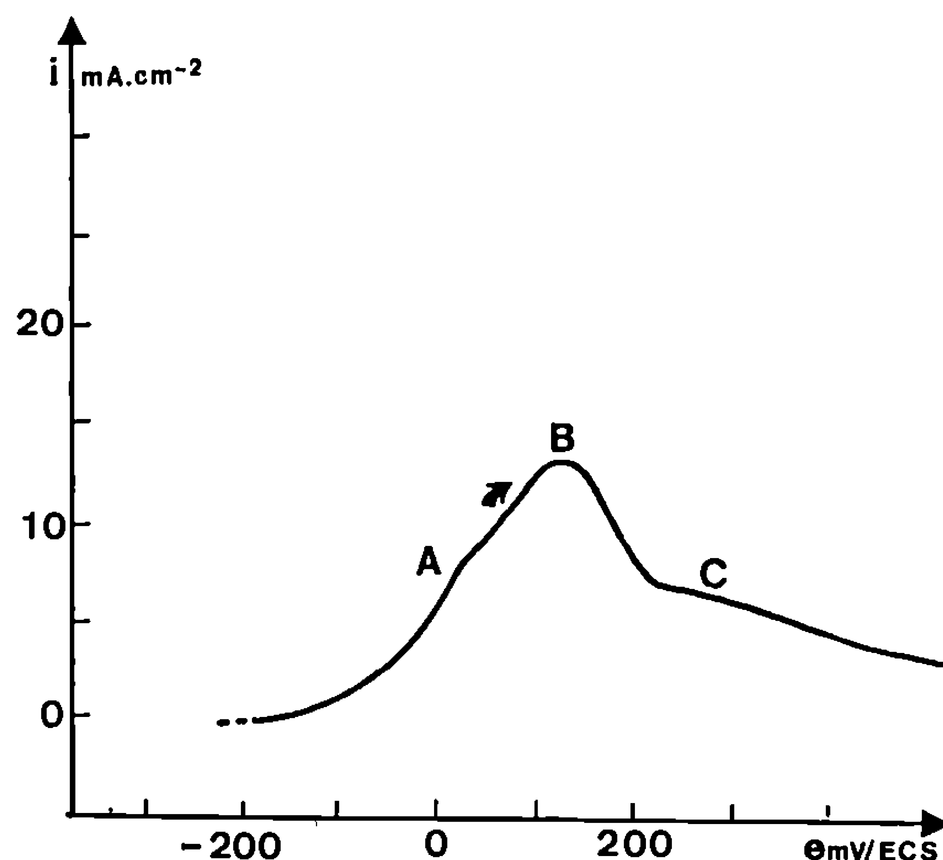


Fig. 1.

génées α et β du nickel, limitée par une passivation en B et C, tandis que le pic A représenterait l'oxydation d'hydrogène moléculaire absorbé (chassé par l'agitation), limitée seulement par l'épuisement du réactif.

Les formes α et β prennent naissance au cours du traitement cathodique et l'allure de la courbe de polarisation correspondant à ce traitement s'explique de la façon suivante :

— Le dégagement d'hydrogène s'effectue en deux étapes [*cf.* ([6])]. Sur la première partie de la courbe ($e_{cath} > e_E$) indépendante de l'agitation l'hydrogène formé à l'état atomique s'adsorbe en donnant naissance à une phase α superficielle qui augmente par diffusion dans la masse du métal. Cette phase α ne doit pas cependant saturer complètement la surface du métal. Si cela était, en effet, le nombre de coulombs nécessaires ne dépendrait pas du pH. L'intensité i_{cath} diminuant toujours quand le pH croît, la tension de l'extremum devrait devenir plus négative. L'expérience montre au contraire que, à pH plus élevé, le nombre de coulombs est plus faible et la tension e_E moins négative.

— Quand la surtension augmente, la concentration en atomes H adsorbés croît, ce qui entraîne une augmentation de leur vitesse de recombinaison

en molécules H_2. D'autre part, le pH au contact de l'électrode croît égalemet par suite de la disparition des ions H^+ et ce facteur joue, d'après ([5]), dans le même sens que l'augmentation de concentration en atomes H. L'électrode se recouvre alors d'hydrogène moléculaire et sa surface active, donc le courant $|i_{cath}|$, diminue, à partie de E.

— A surtension encore plus élevée, la surface se sature en hydrogène moléculaire adsorbé. Celui-ci se dégage et doit être remplacé. En outre, l'agitation qui en résulte limite l'augmentation du pH. Les deux facteurs

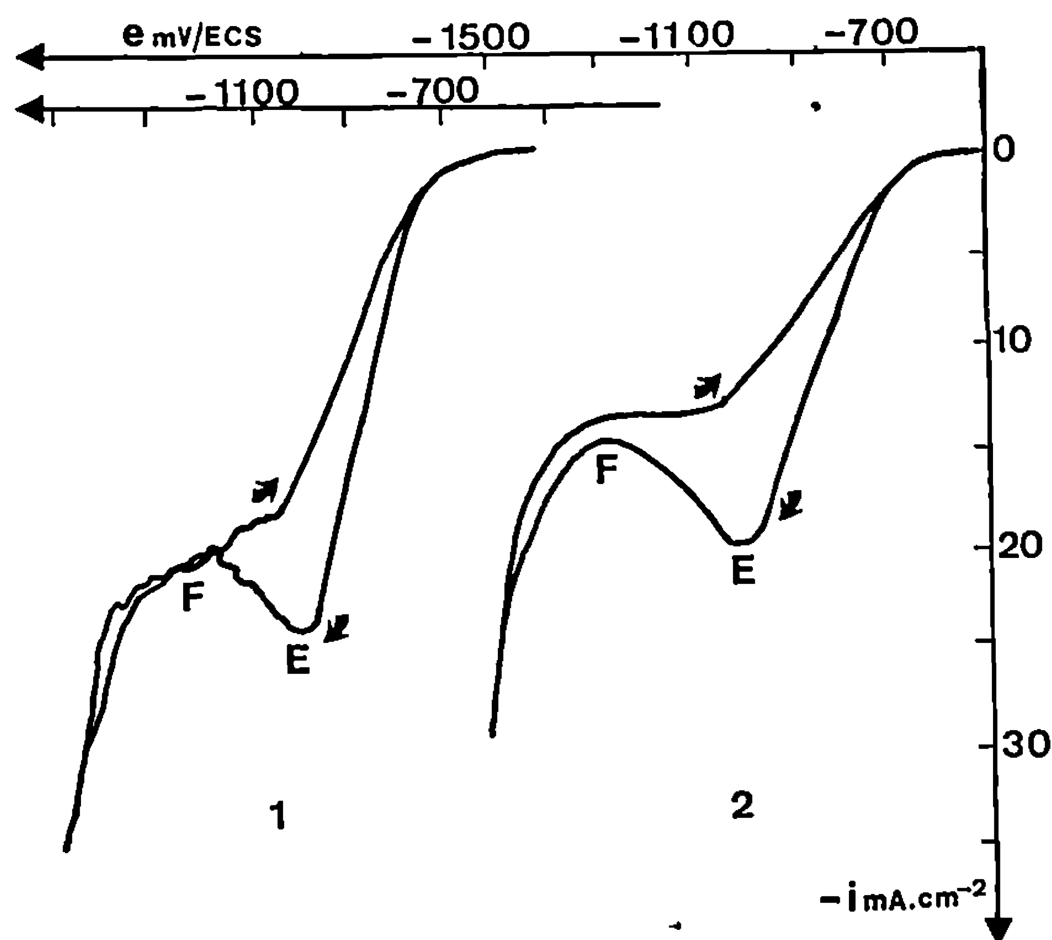


Fig. 2.
Courbe 1 : avec agitation;
» 2 : sans agitation.

jouent encore ici dans le même sens, pour faire croître à nouveau la valeur absolue du courant $|i_{cath}|$ (extremum F).

Parallèlement, l'adsorption d'hydrogène dans le réseau du métal se complète et aboutit à la formation de la phase β, d'autant plus abondante que le traitement cathodique au-dessous de e_F est plus long.

Les expériences suivantes confirment l'interprétation des pics B et C.

1° En présence d'ions chlorure, les pics B et C disparaissent. On observe à partir de A une croissance continue de l'intensité correspondant à la dissolution du nickel (inhibition de la passivation).

2° Si le balayage anodique dépasse la tension du pic C, l'électrode devient complètement passive et l'intensité au cours d'un deuxième balayage est négligeable. Un traitement cathodique de l'électrode passive met en évidence un pic de réduction de l'oxyde passivant. La nature de ce dernier ne peut toutefois pas être déduite de nos expériences, mais, étant donné les domaines de tension où il apparaît, il s'agit selon toute probabilité d'un oxyde de nickel (II).

Ajoutons enfin que, dans tous les échantillons de nickel électrolytique étudiés, nous avons constaté la présence des phases hydrogénées dont nous précisons ici le comportement. Même un traitement prolongé sous vide vers 1 000° ne suffit pas à les éliminer totalement.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

(1) K. Arnold et K. J. Vetter, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 407.
(2) J. Osterwald et H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 515.
(3) N. Sato et G. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 605.
(4) A. Euken et W. Hunsmann, *Z. Physik. Chem.*, B, 44, 1939, p. 163.
(5) Z. Szklarska-Smialowska et M. Smialowski, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 444.
(6) J. O'M. Bockris et E. C. Potter, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 1952, p. 169.

(Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 110,
E. N. S. I. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
39, *boulevard Gambetta,*
38-*Grenoble, Isère.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude thermogravimétrique de la composition du pentoxyde de vanadium fondu en fonction de la température et de la pression d'oxygène.* Note (*) de MM. **Serge Desagher**, **Liang-Tsé Yu** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude thermogravimétrique d'échantillons de pentoxydes de vanadium fondu montre que ce composé est pratiquement stœchiométrique à 700°C, c'est-à-dire à son point de fusion en présence d'oxygène pur.

Il devient sous-stœchiométrique par échauffement ou diminution de la pression d'oxygène. Les pertes d'oxygène à l'équilibre en fonction de la température et de la pression d'oxygène sont précisées dans le domaine de température 700 à 900°C et de pression d'oxygène : 1 bar, 10^{-3} bar.

Dans le but d'éprouver les possibilités d'application des méthodes d'analyse thermodynamique des réactions en solution [(1), (2)] à des milieux fondus à conduction électronique ou mixte, c'est-à-dire riches en électrons libres, à l'équilibre thermodynamique, nous avons entrepris d'aborder l'étude des écarts à la stœchiométrie de l'oxyde de vanadium (V) en fonction de la température et de la pression d'équilibre en oxygène.

Des échantillons d'oxyde de vanadium, d'origines diverses, de pureté atteignant 0,1 % ont été utilisés.

Les résultats décrits, ci-dessus, sont indépendants de l'origine de l'oxyde utilisé.

Ces échantillons ont été placés à des températures comprises entre 700°C, soit légèrement au-dessus de la température de fusion de l'oxyde de vanadium, et 900°C, dans des atmosphères à pression totale de 1 bar comprenant une pression partielle d'oxygène fixée entre 1 et 10^{-3} bar à l'aide de pompes doseuses, le complément étant assuré par de l'azote. Le remplacement de l'azote par l'argon a montré que celui-ci n'intervenait pas dans la réaction.

Au-dessus de 900°C, la vitesse d'évaporation de l'oxyde de vanadium devient trop grande pour permettre des mesures correctes.

Les pertes de poids en fonction de la température et de la pression ont été déterminées à l'aide d'une thermobalance « Mettler » qui permet de mesurer de façon reproductible des variations de poids de 0,05 mg, le poids des échantillons étant compris dans nos expériences entre 3 et 3,5 g.

Dans une première série d'expériences, nous avons relevé à température fixe de 700°C le poids de l'échantillon en fonction de la pression partielle d'oxygène, celle-ci étant modifiée par palier.

Dans une deuxième série d'expériences, la pression partielle d'oxygène PO_2 étant maintenue constante, nous avons enregistré le poids de l'échantillon en fonction de la température. Pour des pressions d'oxy-

gène supérieures ou égales à 10^{-2} atm, nous avons opéré par variation continue de température à la vitesse de 0,5°C.mn^{-1}. Dans ces conditions les vitesses d'échange sont suffisamment grandes pour permettre au système d'atteindre à toute température son poids d'équilibre. A pression d'oxygène inférieure à 10^{-2} atm, le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre étant plus long, nous avons seulement mesuré le poids de l'échantillon maintenu à température constante jusqu'à obtention de l'équilibre et ceci par palier de 50 en 50°C.

L'examen des variations de poids avec la température à pression constante d'oxygène fait apparaître simultanément deux effets :

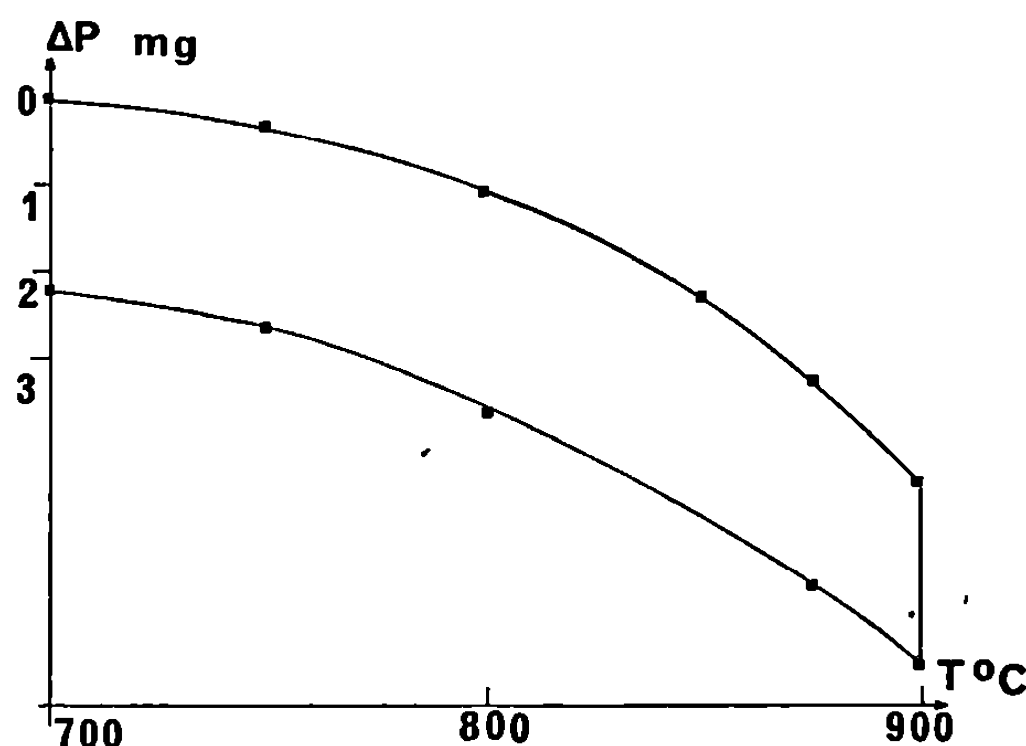


Fig. 1. — Variations de poids d'un échantillon d'oxyde de vanadium pesant 3,7 g sous atmosphère à 15 % d'oxygène pendant un cycle faisant intervenir un palier à 700°C, un échauffement de 700 à 900°C à la vitesse de 0,5°C.mn^{-1}, un palier à 900°C d'une durée de 10 h, un refroidissement à la vitesse de 0,5°C.mn^{-1}.

a. une diminution irréversible de poids en fonction du temps correspondant à une volatilisation de l'oxyde de vanadium. Cet effet est négligeable à 700°C et atteint une vitesse de perte de 0,2 mg.h^{-1} à 900°C [3];

b. une variation réversible correspondant à une perte de poids à température croissante. Celle-ci est d'autant plus grande entre deux températures données que la pression d'oxygène est plus faible.

La courbe 1 donne les variations relatives de poids en fonction de la température pour un cycle thermique faisant intervenir les séquences suivantes :

— un palier à 700°C; un échauffement de 700 à 900°C à la vitesse de 0,5°C.mn^{-1};

— un palier à 900° d'une durée de 10 h; un refroidissement à la vitesse de 0,5°C.mn^{-1}.

Afin d'éliminer l'influence de l'évaporation, nous avons pris comme variation réversible par rapport au poids mesuré à 700°C sous cette pression d'oxygène, la moyenne des deux résultats obtenus lors de la montée et de la descente en température.

La figure 2 résume l'ensemble des résultats obtenus quant aux échanges d'oxygène. Elle fournit pour différentes températures les variations relatives de poids en fonction de la pression d'oxygène par rapport au poids mesuré à 700°C sous 1 bar d'oxygène. Ces résultats ont été obtenus par

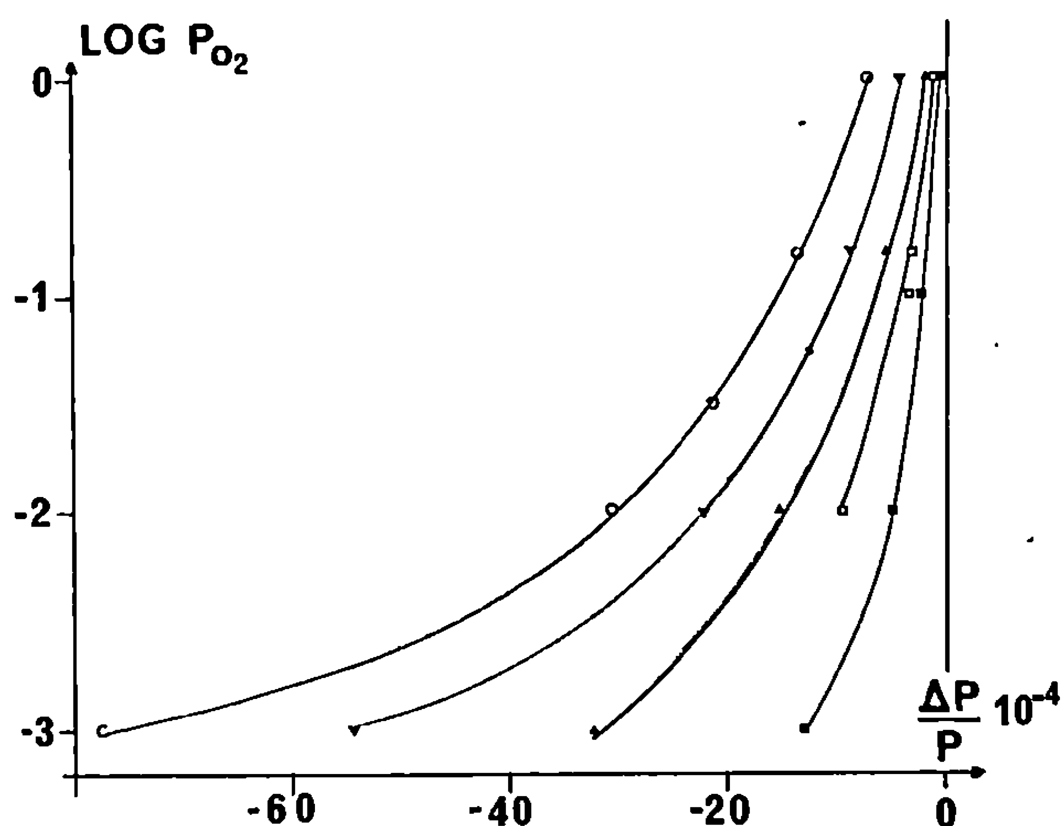


Fig. 2.

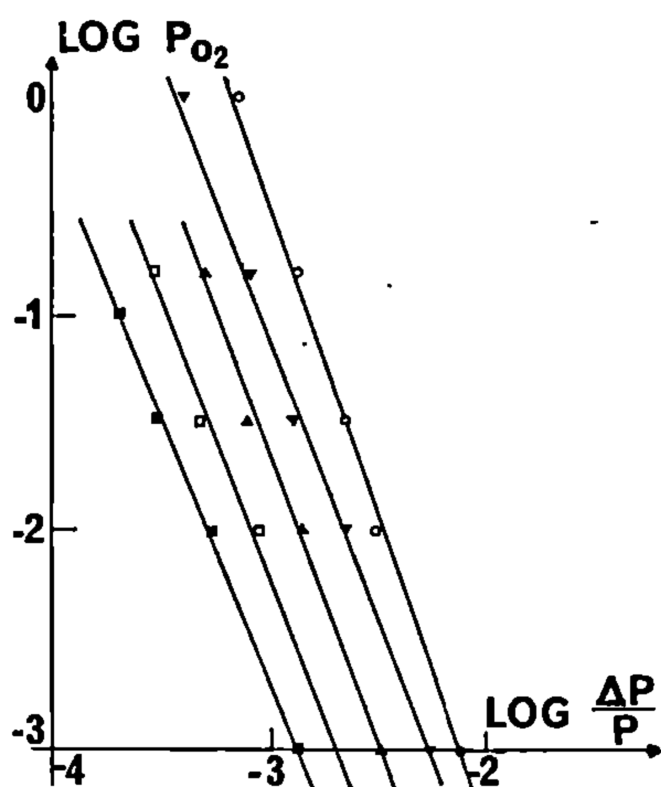


Fig. 3.

Fig. 2 et 3. — Étude de l'écart relatif de poids du pentoxyde de vanadium fondu en fonction de la pression d'oxygène aux températures suivantes :

■ 700°C; □ 750°C; ▲ 800°C; ▼ 850°C; ○ 900°C.

La référence de poids ($\Delta P/P = 0$) est le poids du pentoxyde de vanadium à 700°C sous oxygène pur.

combinaison des résultats des deux séries d'expériences indépendantes décrites ci-dessus.

La forme des courbes montre que la variation maximale du potentiel chimique de l'oxygène, relié linéairement à $\log PO_2$ en fonction de la

composition, repérées en abscisse par les pertes relatives de poids, est obtenue pour les mesures effectuées à 700°C au voisinage de 1 atm d'O_2.

En conséquence on peut admettre que l'oxyde de vanadium possède une composition correspondant à la stœchiométrie à 700°C sous 1 atm. Tous les systèmes étudiés présentent un défaut d'oxygène. La formule de l'oxyde de vanadium est donc $V_2O_{5-\varepsilon}$, ε étant fonction de la température et de la pression d'oxygène. A 900°C pour une pression d'oxygène de 10^{-3} atm, $\varepsilon = 0{,}088$ atome de O par mole de V_2O_5.

La transposition des résultats sous forme de courbes

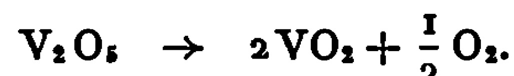
$$\log\frac{\Delta P}{P}, \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \log\frac{\Delta P}{P}, \log P_{O_2} \quad (\textit{fig. } 3)$$

fait apparaître des faisceaux de droites sensiblement parallèles. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle l'oxyde de vanadium est sensiblement stœchiométrique à 700°C sous pression d'oxygène de 1 bar.

L'enthalpie de la réaction globale de dissolution de l'oxygène serait de 21 k.cal. La pente des droites

$$\log\frac{\Delta P}{P}, \quad \log P_{O_2}$$

est comprise entre 2,4 et 2,6. Ceci permet de rejeter l'hypothèse d'une composition simple de l'oxyde de vanadium selon la réaction



$$V_2O_5 \rightarrow 2VO_2 + \frac{1}{2}O_2.$$

Ces résultats ne sont pas en accord avec certaines données publiées par ailleurs (4). En effet la pente des courbes

$$\log\frac{\Delta P}{P}, \quad \log P_{O_2}$$

trouvée par ces auteurs est de l'ordre de 3,5.

Conclusion. — Afin de préciser la nature des réactions qui accompagnent l'échange d'oxygène avec V_2O_5 liquide, l'étude de l'influence de la présence d'accepteurs ou de donneurs d'ions O^{-2} sur les équilibres d'échange est en cours.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

(1) R. Buvet, S. Desagher, M. Jozefowicz, J. Perichon et L. T. Yu, *Electrochim. Acta*, 13, 1968, p. 1441.

(2) S. Desagher, J. Perichon et R. Buvet, *Rev. gén. Elect.*, 13, 1968, p. 1451.

(3) Yannopoulos, *J. Phys. Chem.*, 72, n° 9, 1968, p. 3293-3296.

(4) Pantony Vasu, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, (30), 1968, p. 433-455.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire d'Énergétique électrochimique,
École Supérieure
de Physique et Chimie,
10, *rue Vauquelin,* 75-*Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations entre la pénétration du gallium radioactif dans les joints de grains de l'aluminium et la fragilisation intergranulaire associée.* Note (*) de MM. **Claude Roques-Carmes**, **Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le comportement des joints de grains de l'aluminium vis-à-vis du gallium liquide est connu [(1) à (6)], mais les mécanismes élémentaires qui provoquent dès 30°C la migration dans les joints du métal liquide, rendant l'éprouvette fragile, sont encore discutés. La fragilisation en présence d'un environnement donné est liée aux propriétés d'adsorption des atomes de ce milieu aux interfaces du métal (7). Ceci s'applique au cas de la fragilisation par les métaux liquides et la théorie généralement admise est basée sur le fait qu'en présence de métal liquide les interfaces voient, par adsorption, leur énergie s'abaisser dans des proportions considérables [(8), (9)].

Nous avons utilisé du gallium radioactif afin d'observer et de localiser la pénétration de cet élément fragilisant dans les joints de grains de polycristaux d'aluminium de titre conventionnel 99,95 %. Les résultats sont comparés à la traction, test plus classique de mesure de la fragilisation [(4), (7)].

Le gallium radioactif (^{72}Ga) émetteur β et γ de forte énergie, est obtenu par irradiation d'une solution de $GaCl_3$ à 50 g/l. Le Ga* est déposé par électrolyse d'une solution de gallate marquée. Le dépôt de ^{72}Ga obtenu est inférieur à 0,1 μ, ce qui permet d'éviter un envahissement immédiat des joints par un film liquide masquant les premiers stades de la pénétration, et facilite l'application des lois classiques de la diffusion intergranulaire. Nos mesures quantitatives sont exploitées en utilisant la méthode de Gruzin généralisée (10) qui consiste après abrasion et comptages successifs à vérifier que dans le cas d'un phénomène intergranulaire, le logarithme de l'activité résiduelle est une fonction linéaire de la pénétration. L'activité est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillations. Les abrasions sont réalisées par polissage électrolytique afin d'éviter la présence de contraintes externes. Cette technique est limitée par un échauffement local de l'échantillon, toujours possible, qui perturbe la pénétration du gallium.

Les résultats obtenus (*fig.* 1) pour des temps de maintien de 15 mn à des températures variant de 40 à 90°C, et après trempe à — 40°C, pour éviter que le gallium ne reste en surfusion, montrent que le phénomène est, dans la représentation $\text{Log}\, I = f(x)$, caractéristique d'une pénétration intergranulaire importante. Ces résultats sont confirmés par des

autoradiographies effectuées en cours d'abrasions. La figure 2 représente une autoradiographie et une macrographie comparatives réalisées après abrasion de 100 μ d'une éprouvette soumise au contact du gallium. Pour cette profondeur, le phénomène est encore indépendant de la désorientation entre grains, ce qui n'est plus vrai pour une profondeur plus grande. A ces températures, la pente des droites calculée par la méthode des moindres carrés est indépendante du temps de pénétration, ce qui montre que le phénomène doit être instantané, du moins dans les limites de nos observations, soit 5 mn à la température ambiante.

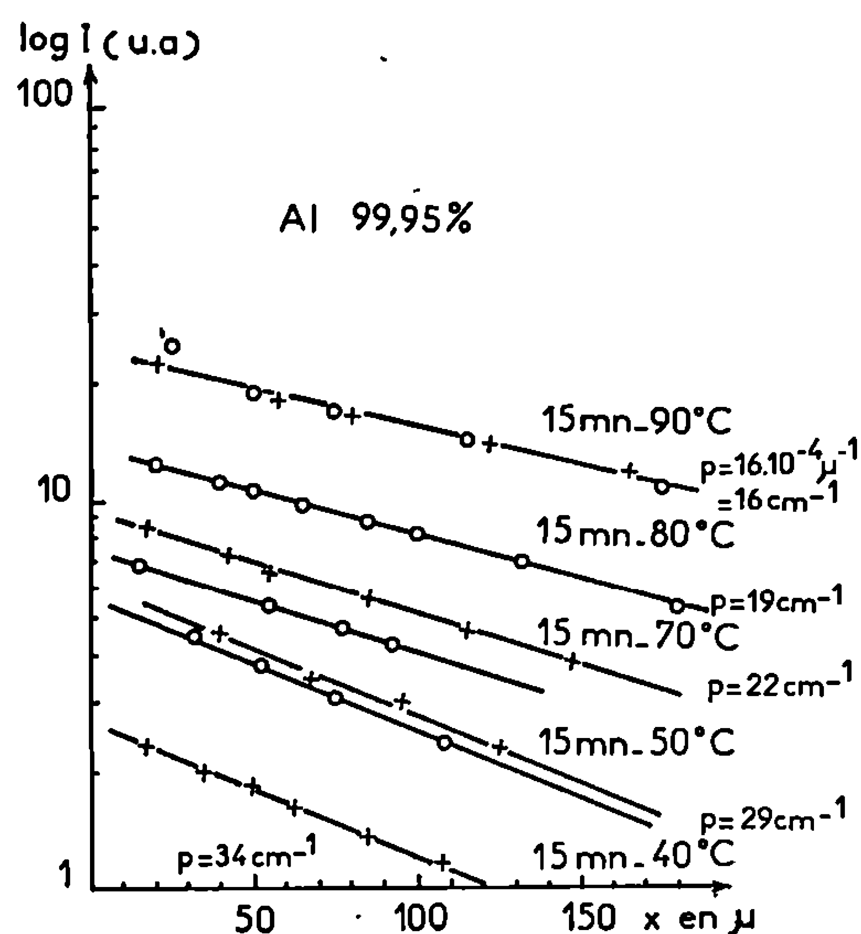


Fig. 1.

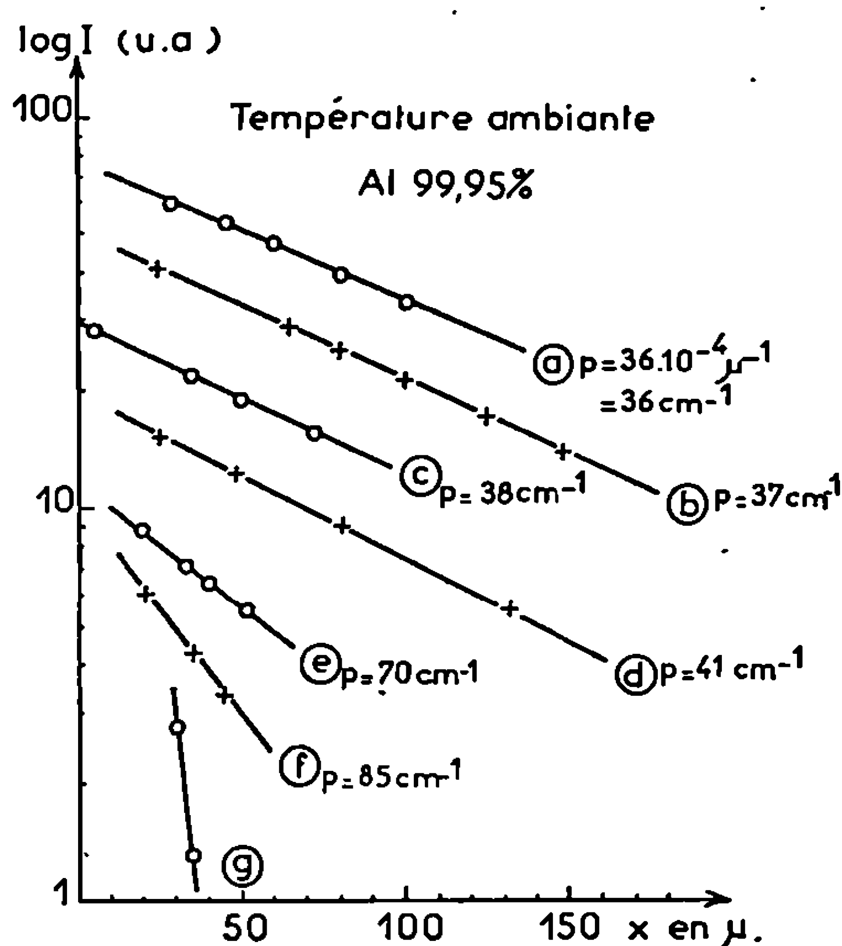


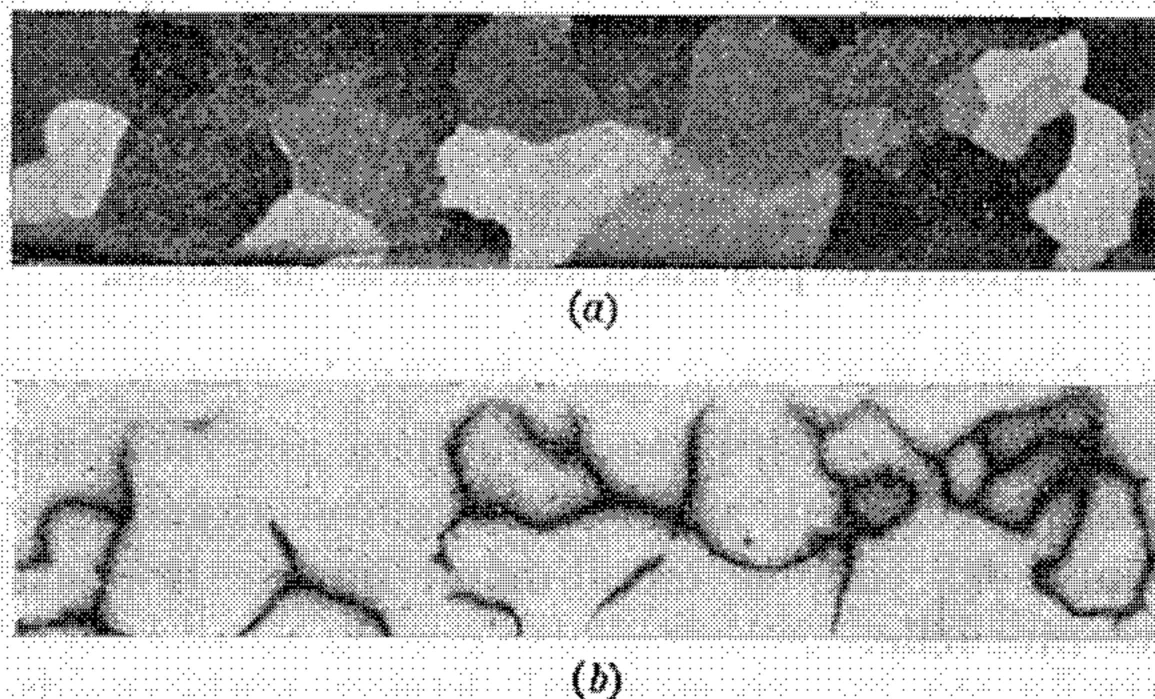
Fig. 3.

Fig. 1. — Logarithme de l'activité résiduelle en fonction de la distance de pénétration du gallium ^{72}Ga dans des échantillons d'aluminium à différentes températures.

Fig. 3. — Logarithme de l'activité en fonction de la pénétration pour différentes manipulations effectuées à la température ambiante.

Les résultats obtenus à la température ambiante, immédiatement après dépôt du gallium et trempe à — 40°C, sont groupés sur la figure 3. Ils doivent s'interpréter en tenant compte de la possibilité d'un léger échauffement de l'échantillon, lors des polissages par exemple. C'est pourquoi nous observons à cette température, à la fois des droites dont la pente diminue dans le sens d'une élévation de température, et des droites caractéristiques d'une pénétration faible ou inexistante. La méthode utilisée ne trouve en fait son plein emploi que pour des températures supérieures à 40°C, ce qui empêche toutes données quantitatives dans le domaine 27-30°C, intéressant du point de vue des mécanismes de pénétration [11].

Il reste à préciser si le gallium, qui a pénétré dans les joints, dans ces conditions expérimentales, provoque effectivement une fragilisation intergranulaire de l'aluminium. Les essais de traction montrent en fait que, quelles que soient la température de pénétration du gallium et la vitesse de traction, on observe toujours une striction de 100 %. Ce critère a été choisi préférentiellement aux autres caractéristiques de l'essai de traction en raison d'une grande dispersion des courbes liées à la grande taille des grains. La figure 4 montre une courbe de traction effectuée en présence de gallium déposé par voie électrolytique; l'effet fragilisant est nul.



(a)

(b)

Fig. 2. — Autoradiographie et macrographie comparatives effectuées sur une éprouvette polycristalline d'aluminium soumise au contact du gallium radioactif pendant 15 mn à la température de 40°C et abrasée de 100 μ. (G × 5.)

Par contre, en utilisant une masse de gallium d'environ 100 μg, la fragilisation se manifeste dès la limite élastique, et l'on retrouve les résultats connus : en présence d'une quantité importante de métal liquide, une forte fragilisation se traduisant par un envahissement du joint par un film liquide est observée.

En conclusion, dans le cas d'un dépôt mince sur des échantillons polycristallins, le gallium qui a pénétré dans les joints de grains sur plusieurs dixièmes de millimètres, à une température supérieure à son point de fusion, ne possède pas dans le joint les caractéristiques d'un film liquide continu, puisqu'il n'a pas d'effet fragilisant en traction. Les manipulations effectuées dans le cas d'un dépôt mince de gallium, sans contredire les résultats des manipulations classiques, mettent en évidence les *premiers stades* du mécanisme d'envahissement du joint par un film liquide, dont le résultat *final* est la fragilisation. Ce premier stade très rapide semble montrer que dans les joints les mécanismes d'adsorption sont encore plus fortement accentués que dans les cas classiques, et peuvent provoquer une baisse d'énergie interfaciale considérable favorisant un phénomène analogue à celui prévu et étudié par Rehbinder dans le cas

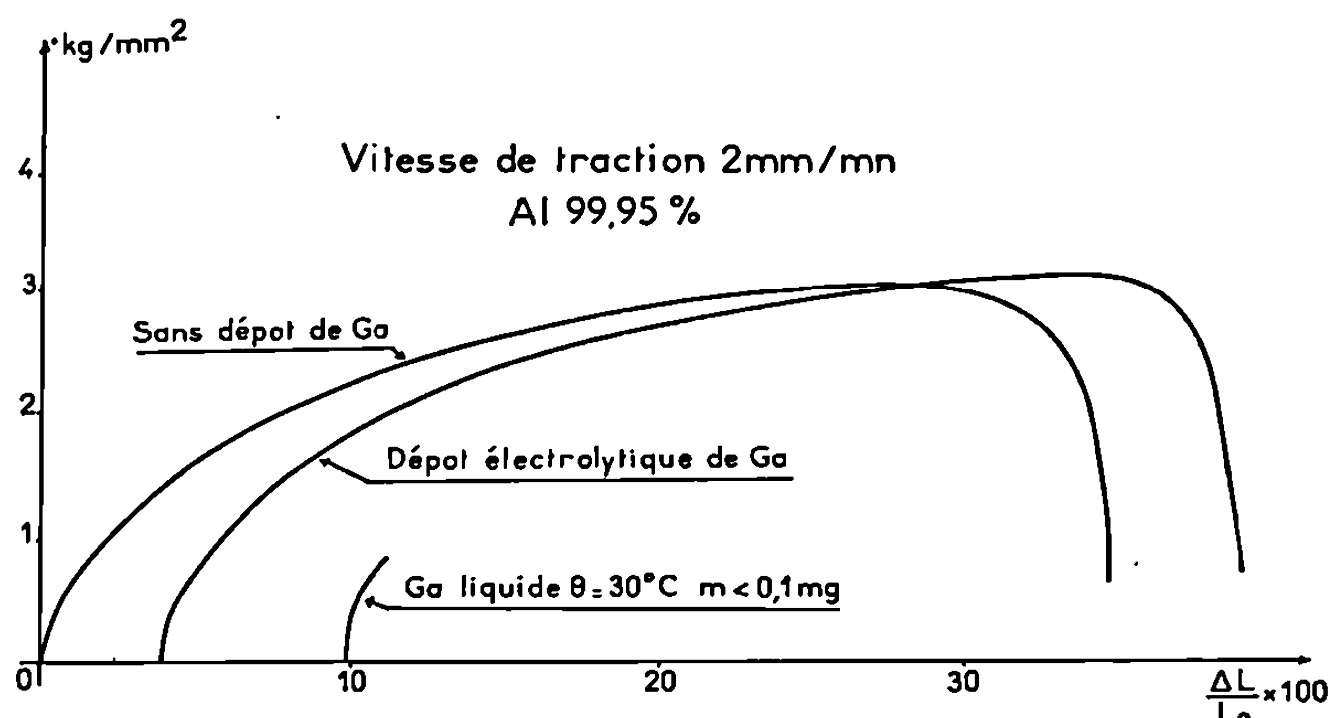


Fig. 4. — Influence de la masse de gallium sur les caractéristiques mécaniques d'éprouvettes polycristallines soumises au gallium.

des dispersions spontanées (7), phénomène lié à une très faible miscibilité d'un élément dans l'autre; de même, la fragilisation intergranulaire ne se produit que pour des couples métal-métal liquide présentant une très faible solubilité mutuelle.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) C. Elbaum, *Trans. A.I.M.E.*, 215, 1959, p. 476-477.
(2) C. Roques-Carmes, *Dipl. Étud. Sup.*, Paris, juin 1963.
(3) W. R. Goggin et J. W. Moberly, *Trans. Quart. A.S.M.*, 59, 1966, p. 315-323.
(4) W. Rostoker, J. M. Mc Caughey et H. Markus, *Embrittlement by liquid Metals*, Reinhold, New York, 1960.
(5) C. M. Preece et A. R. C. Westwood, *Fracture*, Chapman and Hall Ltd, London, 1969, p. 439-449.
(6) C. M. Preece et A. R. C. Westwood, *Trans. Quart. A.S.M.*, 62, n° 2, juin 1969, p. 418-425.
(7) V. I. Likhtman, E. D. Shchukin et P. A. Rehbinder, *Physicochemical Mechanics of Metals*, Moscou, 1962.
(8) N. S. Stgloff, *Liquid Metal Embrittlement* (*Surfaces and Interfaces*, II, Syracuse University Press).
(9) A. R. C. Westwood et M. H. Kamdar, *Phil. Mag.*, 8, 1963, p. 787-804.
(10) P. L. Gruzin, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 86, 1952, p. 288-289.
(11) L. Francioli, *Dipl. Étud. Sup.*, Paris, juin 1964.

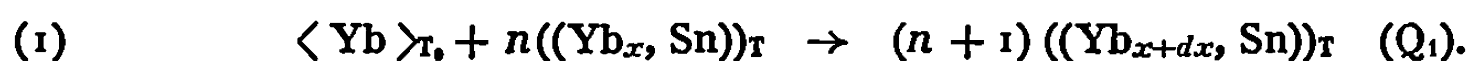
(*Laboratoire de Métallurgie*
de la Faculté des Sciences,
Bâtiment 410-415,
91-*Orsay, Essonne*
et *Centre de Recherches métallurgiques*
de l'École des Mines de Paris,
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 78,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75-*Paris,* 6e.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Mesures calorimétriques de la chaleur de dissolution de l'ytterbium dans l'étain. Détermination de l'enthalpie de formation du composé défini* $YbSn_3$. Note (*) de M

La chaleur de dissolution de l'ytterbium dans l'étain a été mesurée à 857°K. Elle a permis de déterminer l'enthalpie partielle limite de l'ytterbium à 857°K, $\overline{\Delta H}^{\infty}_{\langle Yb\rangle} = -35,3$ kcal/at-g. La chaleur de dissolution du composé défini $YbSn_3$, qui cristallise dans le système cubique à faces centrées et dont le paramètre est de 4,681 Å, a été déterminée. On a pu en déduire, en tenant compte de l'enthalpie partielle de l'ytterbium, sa chaleur de formation à 294°K, $\Delta H_f = -42,1$ kcal/mole.

Les résultats présentés sont obtenus selon la méthode et avec le calorimètre précédemment décrits [1]. La cellule calorimétrique est en graphite dense dans laquelle est enchassé un creuset en alumine recristallisée contenant le bain métallique. Celui-ci est constitué de 2 at-g environ d'étain (« Prolabo » R. P.) préalablement désoxydé par fusion prolongée sous vide. L'ytterbium étant volatil, les mesures ont été effectuées sous une pression d'hélium de 5.10^{-1} Torr. Les additions d'échantillons au bain métallique sont effectuées par chute à partir d'un sas dont la température (T_0) est maintenue à 294°K. L'étalonnage de l'appareil est obtenu par additions de masses connues d'étain, la variation d'enthalpie de cet élément étant déduite de la compilation de Hultgren [2].

L'étude de la dissolution de l'ytterbium est réalisée par additions successives. La réaction correspondante est



$$(1) \qquad \langle Yb \rangle_{T_0} + n((Yb_x, Sn))_T \rightarrow (n+1)((Yb_{x+dx}, Sn))_T \quad (Q_1).$$

Lors d'une addition, la fraction atomique x, nulle ou petite, varie d'une quantité dx faible ($dx \# 6.10^{-4}$).

L'effet thermique mesuré Q_1, rapporté à 1 at-g de soluté est la somme de la variation d'enthalpie de l'ytterbium de T_0 jusqu'à T et de sa chaleur de dissolution $\overline{\Delta H}_{\langle Yb\rangle}$ à la température T et pour la concentration $x + (dx/2)$. La variation d'enthalpie de l'ytterbium est également déduite de la compilation de Hultgren [3].

Les principales impuretés de l'ytterbium (99,9 %, « Research Chemicals ») sont en parties par million : Fe (100), Si (100), Al (100), Mg (100), Ca (50), et autres métaux des terres rares (< 200).

Une première série de dissolutions a été effectuée à 755°K. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau I et sur la figure. L'extrapolation à dilution infinie conduit à une valeur limite de la chaleur de dissolution

Tableau I.						Tableau II.	
T = 755°K.		T = 857°K.		T = 857°K.		T = 857°K.	
x.	Q_1.	x.	Q_1.	x.	Q_1.	x.	Q_2.
0,99	—29,42	0,169	—29,16	1,363	—29,57	0,064	29,33
1,60	—28,78	0,392	—29,26	1,660	—28,79	0,163	29,27
2,31	—29,74	0,800	—28,94	1,952	—28,93	0,535	29,92
3,16	—30,69	1,100	—28,47	2,283	—27,91	0,639	29,15
3,97	—29,54	1,396	—29,11	2,619	—28,71	0,735	29,62
4,75	—29,60	1,715	—29,31	2,887	—29,17	0,826	30,36
5,67	—28,87	2,071	—29,57	3,142	—28,13	0,923	29,60
6,66	—30,00	2,439	—27,88	—	—	1,013	29,95
7,61	—29,44	2,702	—29,31	—	—	1,142	30,29
—	—	2,972	—28,43	—	—	—	—

$x = x_{Yb} 10^3$; Q_1, Q_2 en kcal/mole.

de l'ytterbium dans l'étain de — 32,8 kcal à 755°K. A cette température, la faible vitesse de dissolution de l'ytterbium dans l'étain rend l'exploitation des thermogrammes difficile.

Deux séries de mesures ont donc été effectuées à une température plus élevée (T = 857°K). Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau I et sur la figure. Dans le domaine de concentration étudié $0 < x < 3,2.10^{-3}$, la chaleur de dissolution peut être représentée, avec une dispersion maximale de 2,5 %, par une droite d'équation :

$$\overline{H}^T_{((Yb))} - H^T_{\langle Yb \rangle} = \overline{\Delta H}_{\langle Yb \rangle} = -33,30 + 234\, x_{Yb} \quad \text{(kcal/at-g)}$$

ou

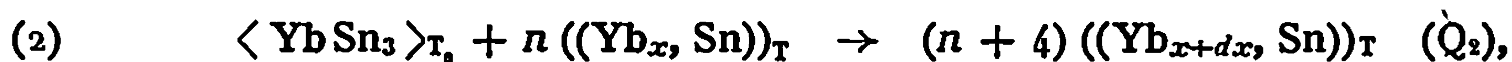
$$Q_1 = H^T_{((Yb))} - H^{T_0}_{\langle Yb \rangle} = -29,28 + 234\, x_{Yb} \quad \text{(kcal/at-g).}$$

La valeur limite de la chaleur de dissolution de l'ytterbium dans l'étain, déduite de ces dernières mesures, est de — 33,3 kcal/at-g. Cette valeur est à comparer à celle obtenue par Morris et Pratt (4) à 770°K : — 35,241 ± 0,330 kcal/at-g.

L'enthalpie partielle limite de l'ytterbium dans l'étain, $\overline{\Delta H}^{\infty}_{(Yb)}$, déduite de nos résultats, est négative et a une valeur élevée : — 35,3 kcal/at-g.

Le composé défini étudié, $YbSn_3$, est le plus riche en étain du système binaire YbSn. Il est préparé par cofusion des deux constituants dans des nacelles de tantale soudées sous vide. Sa température de fusion congruente (800°C), a été déterminée par analyse thermique différentielle. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées type $AuCu_3$, son paramètre a été déterminé par la méthode de Nelson-Riley sur un échantillon recuit 9 jours à 720°C : $a = 4,681 \pm 0,001$ Å. La stœchiométrie est vérifiée par diffraction des rayons X et examen micrographique. L'analyse chimique a permis de vérifier que les quantités stœchiométriques sont conservées au cours de l'élaboration.

La dissolution du composé est réalisée suivant la réaction

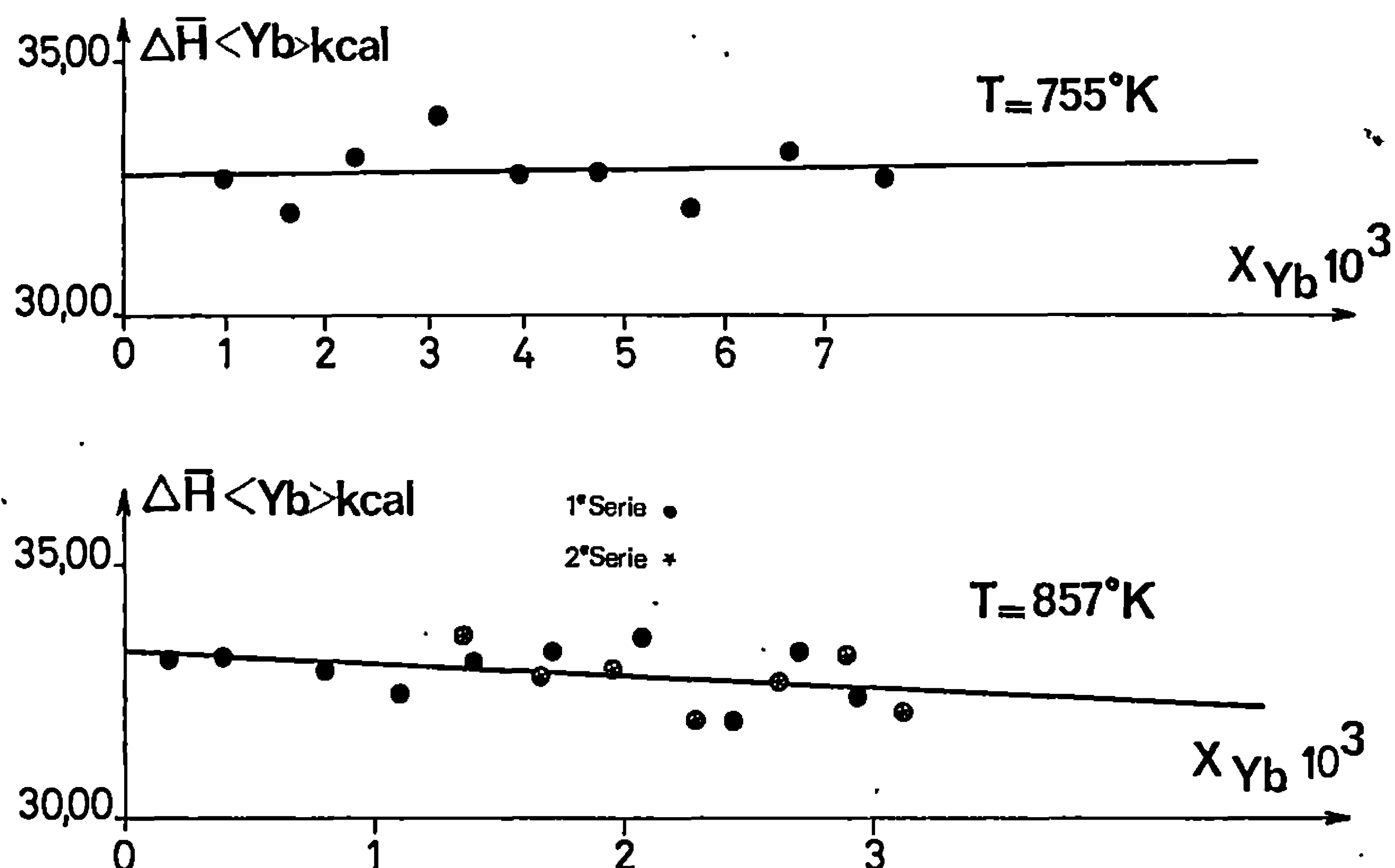


$$(2) \qquad \langle YbSn_3 \rangle_{T_0} + n\,((Yb_x, Sn))_T \rightarrow (n+4)\,((Yb_{x+dx}, Sn))_T \quad (Q_2),$$

où x varie dans la même gamme de concentration que pour la réaction (1).

Trois tentatives de mesures ont été effectuées à 857°K avec un composé de formule $YbSn_{3,00}$. Une seule d'entre elles a permis d'obtenir une dissolution complète des échantillons; ce fait est probablement dû à la grande stabilité de ce composé vis-à-vis de l'étain.

Les valeurs de la quantité de chaleur Q_2, dégagée au cours de la série de détermination exploitable, ramenées à 1 mole de soluté sont rassemblées dans le tableau II. La combinaison des réactions (1) et (2) conduit, compte tenu de la valeur de l'enthalpie de l'étain, à la chaleur de formation ΔH_f du composé $YbSn_3$ à $T_0 = 294$°K (tableau II).



Une deuxième série de manipulations a été effectuée à 907°K avec un composé de formule $YbSn_{3,80}$.

Seules, les deux premières dissolutions ont été complètes. Les valeurs obtenues pour la chaleur de formation du composé à $T_0 = 294$°K sont : — 42,22 et — 40,98 kcal/mole.

La valeur moyenne des 11 déterminations de la chaleur de formation pour un composé de formule $YbSn_3$, indépendante de la concentration de l'ytterbium dans l'étain, affectée de son écart maximal, est de $-42,1 \pm 1$ kcal/mole.

L'enthalpie partielle limite de l'ytterbium dans l'étain et la chaleur de formation du composé $YbSn_3$ ont des valeurs négatives très élevées qui mettent en évidence de fortes interactions entre l'ytterbium et l'étain.

Le même phénomène est observé dans plusieurs systèmes formés par les terres rares et l'étain. En particulier, les chaleurs de formation des

composés isomorphes $LaSn_3$ (5), $SmSn_3$ (6) et $YbSn_3$ (7) sont respectivement de — 60,60, — 53,8 et — 42,1 kcal/mole.

L'étude des autres composés de cette série permettra de confirmer la décroissance de cette grandeur thermodynamique en fonction du numéro atomique du métal des terres rares.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) J. C. MATHIEU, F. DURAND et E. BONNIER, *Thermodynamics*, I.I. A.E.A., Vienne, 1966, p. 75.

(2) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON et K. K. KELLEY, *Selected values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, J. Wiley, New-York, 1963.

(3) R. HULTGREN, R. L. ORR et K. K. KELLEY, Supplement to *Selected values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, University of California, Berkeley, California.

(4) J. N. PRATT et A. W. MORRIS, *J. Less Common Metals*, 10, 1965, p. 91.

(5) J. R. GUADAGNO, M. J. POOL, S. S. SHEN et P. J. SPENCER, *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.*, 242, 1968, p. 2013.

(6) A. PERCHERON, J. C. MATHIEU et F. TROMBE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 848.

(7) Présent travail.

(*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C.N.R.S., E.N.S.E.E.G.,* 18, *rue Hoche*, 38-*Grenoble, Isère* et *Laboratoire des Terres rares du Centre National de la Recherche Scientifique,* 1, *place Aristide-Briand,* 92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *La dégradation de films de polybutadiène* cis, 1.4, *en présence d'oxygène. Influence sur le réseau macromoléculaire.* Note (*) de MM. **Claude Moré** et **Henri Valot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les radiations lumineuses du proche ultraviolet catalysent énergiquement la réticulation des films de polybutadiène *cis*, 1.4. Cette réticulation est fonction de la quantité de lumière monochromatique absorbée. Le rendement quantique de cette réaction est constant pour chaque longueur d'onde. Il peut atteindre 5.10^{-3} à 302 nm.

Dans une Note précédente [1], nous avons mis en évidence l'action de différentes radiations lumineuses du proche ultraviolet, présentes dans le spectre solaire au niveau du sol, sur l'oxydation de films de polybutadiène. Les réactions photochimiques ainsi induites provoquent une réticulation du polymère, et les modifications structurales ont été mentionnées.

La suite de ce travail est l'étude de l'évolution de la densité du réseau tridimensionnel des films de polymère, sous irradiation, dans les mêmes conditions que lors de la photoxydation de ceux-ci, aux longueurs d'onde de 302, 366, 405 et 435 nm.

Le degré de réticulation du polymère a été déterminé en étudiant ses propriétés de gonflement dans le chloroforme. L'équilibre de gonflement peut être traduit par l'équation de Flory et Rehner [2],

$$-[\mathrm{Log}(1-v_r)+v_r+\mu v_r^2]=\left(\frac{V_1\rho}{M_c}\right)\left(v_r^{\frac{1}{3}}-\frac{v_r}{2}\right)$$

qui s'écrivant aussi

$$M_c=\frac{-\rho V_1\left(v_r^{\frac{1}{3}}-\frac{v_r}{2}\right)}{\mathrm{Log}(1-v_r)+v_r+\mu v_r^2},$$

où :

M_c est la masse moléculaire moyenne en nombre par unité réticulée ;

v_r est la fraction volumique du polymère contenu dans le gel ;

ρ est la masse volumique du polymère ;

V_1 est le volume molaire du solvant utilisé ;

μ est le paramètre d'interaction thermodynamique solvant/polymère, permet de calculer M_c.

Le dernier paramètre μ a été obtenu, à partir des mesures de pression osmotique, à l'aide de l'équation de Flory :

$$\frac{\pi}{RTC}=\frac{1}{M}+\frac{1}{Vd_2}\left(\frac{1}{2}-\mu\right)C$$

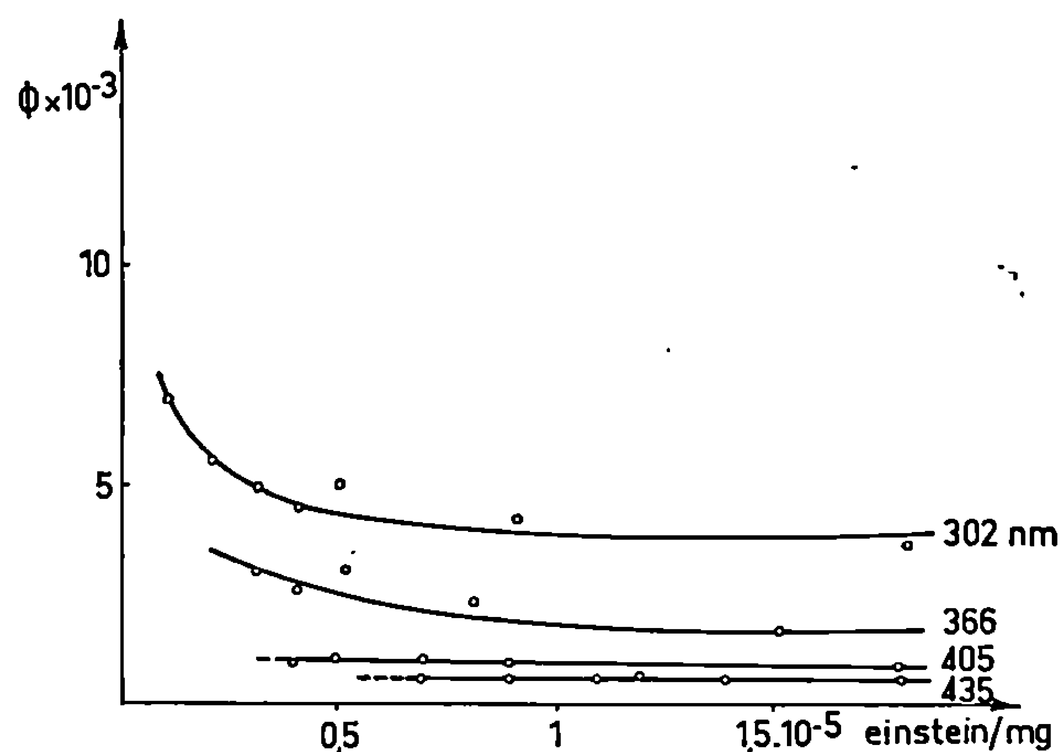
$\mu = 0{,}33$ dans ce cas.

Le nombre moyen de pontages par molécule de polymère, γ, est alors facilement obtenu grâce à la relation classique,

$$\gamma = \frac{M_n}{M_c}$$

sachant que la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère de départ est $M_n = 110\,000$.

Les films, pesant entre 50 à 60 mg environ, reçoivent $0,6.10^{-5}$ einstein.$h^{-1}.cm^{-2}$. La mesure de l'absorption du rayonnement par les films est déterminée par actinométrie chimique à l'oxalate d'uranyle (3) pour les



Influence de la longueur d'onde sur le rendement quantique de la réticulation.

expositions de longue durée, au ferrioxalate de potassium pour les irradiations de courte durée (4). Après irradiation, chaque échantillon est immergé dans 40 cm^3 de chloroforme pendant 7 jours. Le gonflement est déduit des valeurs des densités obtenues par poussée hydrostatique.

Le tableau donne le nombre de réticulations par mole initiale en fonction de la quantité d'énergie lumineuse absorbée et de la longueur d'onde de cette dernière, c'est-à-dire son niveau énergétique.

TABLEAU.

Nombre de réticulations par mole initiale.

Énergie absorbée (einstein/mg).	302 nm.	366 nm.	405 nm.	435 nm.
$0,3.10^{-3}$	1,68	1	–	–
0,9 »	4,12	2	1	–
1,4 »	6,60	2,76	1,30	1
1,8 »	7,32	3,10	1,68	1,14

Le nombre de réticulations induites au sein du polymère est proportionnel au niveau énergétique de la radiation incidente. Les radiations de longueurs d'onde 302 et 366 nm sont particulièrement actives. Il ne faut

cependant pas mésestimer celles de longueurs d'onde 405 et 435 nm, qui, bien que faisant partie du domaine visible, ont une action non négligeable.

L'évolution du rendement quantique de la réaction de réticulation pour ces radiations est représentée sur la figure. Ce rendement est sensiblement constant pour chacune des radiations incidentes étudiées, pour une absorption au moins égale à $0{,}6.10^{-6}$ einstein/mg. La valeur moyenne de ce rendement est égale à $4{,}5.10^{-3}$ pour la radiation de longueur d'onde de 302 nm.

L'ensemble de ces résultats met en évidence un processus cohérent de réticulation photochimique initiée par des radiations participant au rayonnement lumineux solaire perceptible au niveau du sol, étant donné le rendement quantique quasi constant de cette réaction pour chaque longueur d'onde.

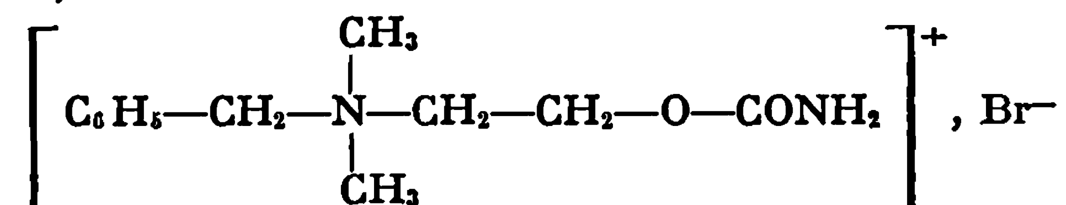
(*) Séance du 26 janvier 1970.

(1) C. Moré, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 678.
(2) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 521.
(3) F. B. Brackett et G. S. Forbes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4449; G. S. Forbes et L. S. Heidt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2363; W. G. Leighton et G. S. Forbes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3139.
(4) C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.* (Londres), A 220, 1953, p. 104; C. G. Hatchard et C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.* (Londres), A 235, 1956, p. 518.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée,*
C. N. R. S.,
rue Henri-Dunant, 94-*Thiais,*
Val-de-Marne.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structures cristallines des dérivés de la carbamoylcholine. Bromure de phényl-4 carbamoylcholine.* Note (*) de Mlle **Yvette Barrans** et M. **Jacques Dangoumau**, présentée par M. Jean Wyart.

Le bromure de phényl-4 carbamoylcholine, synthétisé à l'Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris ([1]), a pour formule semi-développée,



Il cristallise dans le système orthorhombique

$$a = 12,91 \pm 0,04 \text{ Å},$$
$$b = 8,93 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 10,64 \pm 0,03 \text{ Å}.$$

La maille de symétrie P $na2_1$ contient 4 molécules anhydres ($d_{th} = 1,49$; $d_{exp} = 1,49$).

Le nombre de réflexions indépendantes observées sur rétigrammes de De Jong est égal à 1038.

La méthode de l'atome lourd ayant donné peu de résultats, la structure a été résolue par sections de Patterson. L'affinement des paramètres atomiques du brome et des atomes semi-lourds, sur ordinateur « I. B. M. » 1620 et « I. B. M. » 360, aboutit aux valeurs suivantes :

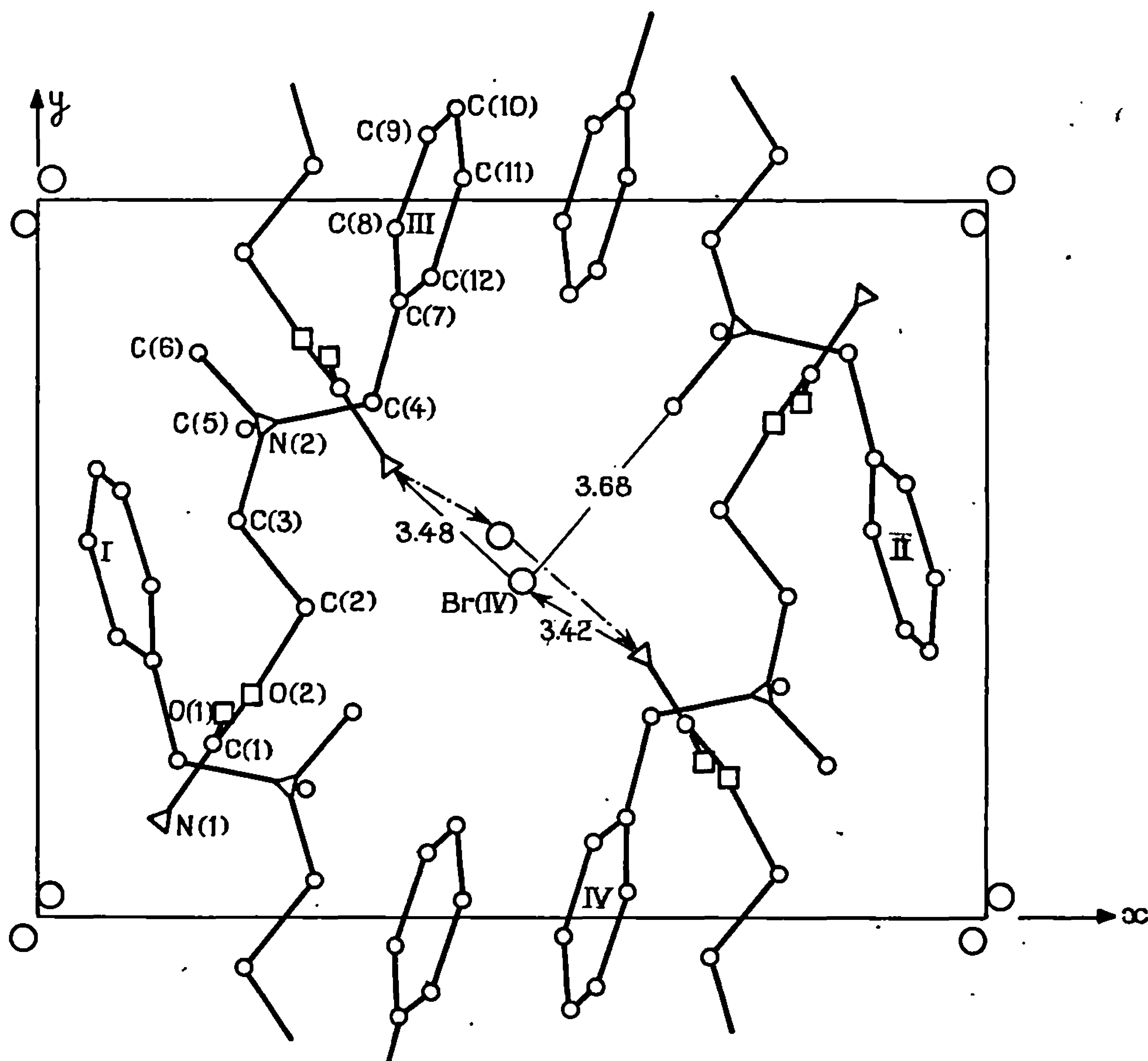
	x.	*y*.	*z*.	σ sur la position.	B_i.
C(1)	0,3151	—0,2570	0,1956	0,015	1,61
O(1)	0,3020	—0,2200	0,0838	0,013	3,53
N(1)	0,3685	—0,3636	0,2293	0,014	2,38
O(2)	0,2758	—0,1896	0,2937	0,010	1,76
C(2)	0,2188	—0,0678	0,2642	0,016	2,01
C(3)	0,2900	0,0527	0,3034	0,016	1,99
N(2)	0,2638	0,1860	0,2492	0,012	1,25
C(5)	0,2804	0,1822	0,1105	0,019	2,84
C(6)	0,3311	0,2879	0,3191	0,017	2,32
C(4)	0,1477	0,2193	0,2756	0,015	1,64
C(7)	0,1196	0,3590	0,2431	0,016	1,76
C(8)	0,1217	0,4633	0,3355	0,017	2,16
C(9)	0,0878	0,5968	0,3020	0,017	2,27
C(10)	0,0616	0,6275	0,1816	0,018	2,56
C(11)	0,0540	0,5246	0,0904	0,019	2,86
C(12)	0,0846	0,3924	0,1214	0,017	2,09
Br	0,0117	0,0318	0,0000	0,001	—

Coefficients d'agitation anisotrope du brome.

β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{12}.	β_{13}.	β_{23}.
0,004 65	0,009 90	0,005 89	—0,004 98	0,000 70	—0,000 85

Le coefficient de reliabilité est égal à 0,097.

Molécule cristalline. — La chaîne cationique n'est plus allongée comme celle du bromure de carbamoylcholine ([2]). Le plan du groupement carbamate C (1), O (1), N (1), O (2) contient l'atome C (2). Le radical benzyle est plan (écart maximal au plan : 0,03 Å). Ces deux plans font un angle de 27° par suite de rotations successives autour des liaisons O (2)-C (2),



Projection (001) de la structure.

C (2)-C (3), C (3)-N (2), qui rapprochent en particulier les atomes C (2) et C (4) à 2,97 Å. La distance O (2)...N (2) est de 3,72 Å.

L'anion Br^- établit des contacts plus ou moins lâches avec plusieurs cations voisins et participe ainsi à la cohésion de la structure.

Organisation de la structure. — Le brome est en relation avec deux groupements amine et un groupement méthyle.

a. Un enchaînement hélicoïdal de liaisons NH...Br...H-N-H..Br s'établit autour des axes 2_1 situés en (0, 0) et (1/2, 1/2) [distances N (1)...Br : 3,42 et 3,48 Å]. Chaque atome de brome est d'autre part en contact avec un groupement méthyle d'une troisième molécule

[distance Br...C (6) : 3,68 Å], les trois atomes Br, C et N étant presque alignés [angle Br N (2) C (6) : 177°]; l'azote quaternaire n'est pas en relation directe avec l'anion.

b. Les groupements phényle reliés par les axes 2_1 en (0, 1/2) et (1/2, 0) présentent des contacts de Van der Waals [plus courte distance C (8)...C (11) : 3,54 Å].

(*) Séance du 12 janvier 1970.

[1] R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier, A. Sekera et R. Eche Fialaire, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2087.

[2] Y. Barrans, et J. Clastre, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970 p. 306.

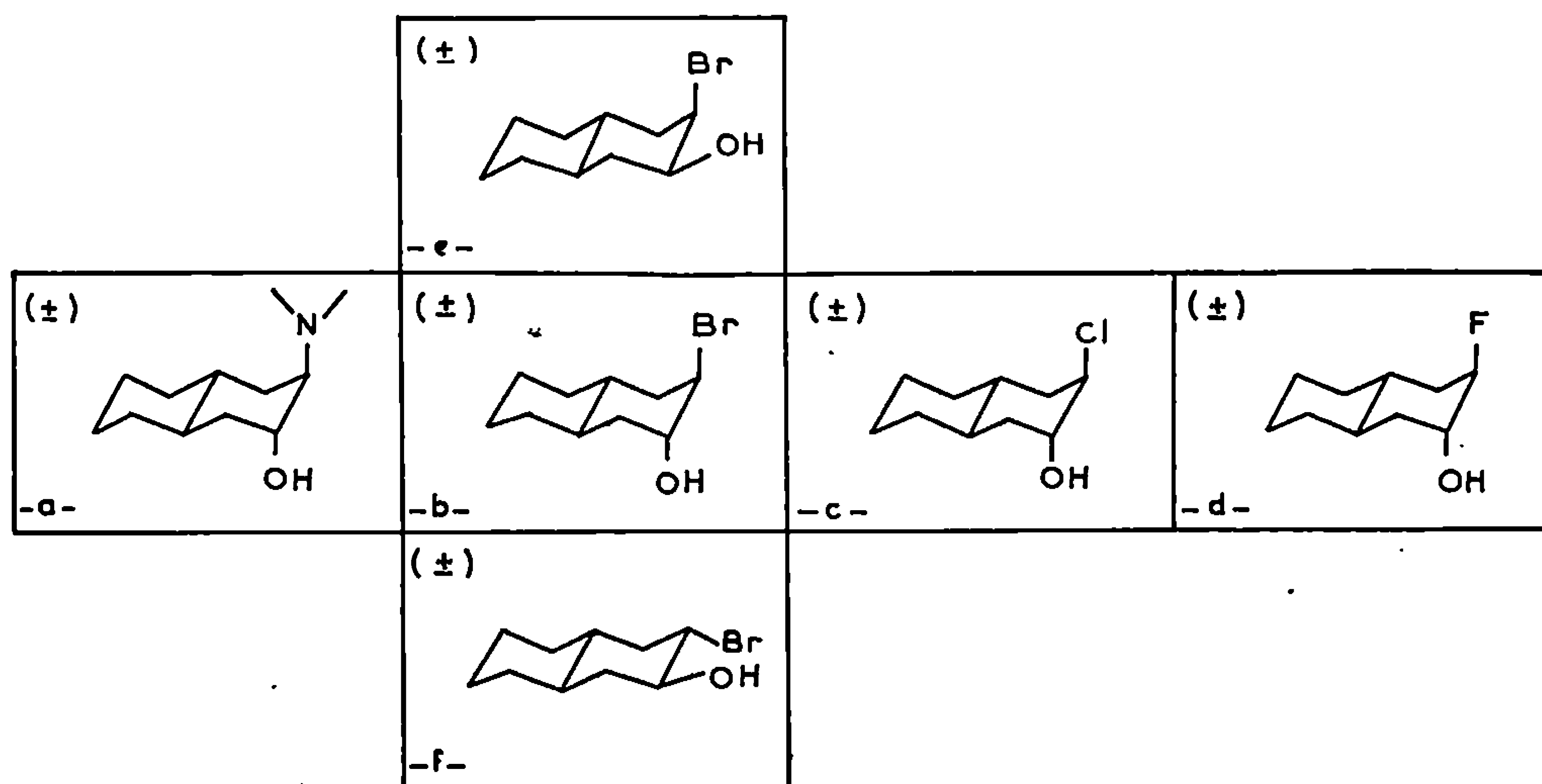
(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Paramètres et groupes d'espace de dérivés cristallins* trans-*décaliniques*. Note (*) de MM. **Claude Cabestaing** et **Jean-Louis Galigné**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude cristallographique d'une série de dérivés de la série *trans*-décalinique a été entreprise. Les paramètres et groupes d'espace de six composés racémiques ont été déterminés.

Une étude d'ensemble des décalols substitués en α du groupe hydroxyle, principalement par des halogènes, a été entreprise; la détermination des structures de ces composés présente un intérêt certain car elle permet de relier de façon précise des caractéristiques structurales des divers composés avec leurs propriétés chimiques et physicochimiques.

Les produits pour lesquels nous donnons les résultats de l'étude cristallographique préliminaire sont tous racémiques (±) ; ils sont rassemblés dans le tableau.



Il est intéressant de considérer, d'une part la colonne verticale selon laquelle se manifestent les différences apportées par les changements de stéricité des deux substituants du cycle décalinique, d'autre part, la ligne horizontale selon laquelle se manifestent celles apportées par un substituant ayant un encombrement croissant.

Nous allons donner ici, pour les composés présentés dans le tableau, les paramètres, groupe d'espace et divers autres résultats découlant de l'étude cristallographique. Dans tous les cas, cette étude a été effectuée sur un monocristal à partir de diagrammes de cristal tournant, de chambre de Weissenberg et de chambre à précession de Buerger. A côté de la densité

calculée d_c nous indiquerons la densité d_m mesurée par la méthode de flottation dans des solutions de chlorure de zinc. Nous faisons également état du volume moléculaire V_0 calculé à l'aide d'incréments volumiques selon la méthode de Kitaigorodskii [1], du volume de la maille V ainsi que du cœfficient d'empilement compact K. En dernier lieu nous donnerons le nombre de molécules par maille Z ainsi que pour chaque groupe d'espace le nombre de molécules indépendantes N_{mi}.

a. N, N-DIMÉTHYLAMINO-3 (*a*) DÉCALOL-2 (*a*) *trans*. — Des cristaux en plaquette (F 76°C) ont été obtenus à partir d'une solution *n*-hexane-acétone (70-30) selon la méthode dite d'addition-dilution par concentration en *n*-hexane au cours du temps.

Résultats :

$a = 17,17 \pm 0,09$ Å,	$\alpha = 118 \pm 0°,5$,	$d_m = 1,05$,	$V_0 = 214$ Å^3;
$b = 12,96 \pm 0,06$ Å,	$\beta = 109 \pm 0°,5$,	$d_c = 1,06$,	$V = 1840$ Å^3;
$c = 13,36 \pm 0,07$ Å,	$\gamma = 108 \pm 0°,5$,	$Z = 6$,	$K = 0,69$.

Groupes spatiaux possibles : $P\bar{1}$ ($N_{mi} = 3$) ou $P1$ ($N_{mi} = 6$).

b. BROMO-3 (*a*) DÉCALOL-2 (*a*) *trans*. — De fins cristaux (F 78°C) en aiguilles, allongés selon $\vec{a}$ s'obtiennent par évaporation très lente d'une solution dans le mélange *n*-hexane-éther (95-5).

Résultats :

$a = 7,70 \pm 0,02$ Å,	$d_m = 1,45$,	$V_0 = 185$ Å^3;
$b = 23,12 \pm 0,06$ Å,	$d_c = 1,46$,	$V = 4248$ Å^3;
$c = 23,86 \pm 0,06$ Å,	$Z = 16$,	$K = 0,69$.

Groupes spatiaux possibles : $P\,ca2_1$ ($N_{mi} = 4$) ou $P\,bcm$ ($N_{mi} = 2$).

c. CHLORO-3 (*a*) DÉCALOL-2 (*a*) *trans*. — Comme pour son homologue bromé, de fins cristaux (F 73°C) en aiguilles, allongés selon $\vec{c}$, sont obtenus par lente évaporation d'une solution dans le mélange *n*-hexane-éther (95-5).

Résultats :

$a = 15,40 \pm 0,04$ Å,	$\beta = 114 \pm 0°,25$,	$d_m = 1,20$,	$V_0 = 180$ Å^3;
$b = 19,27 \pm 0,05$ Å,		$d_c = 1,19$,	$V = 2090$ Å^3;
$c = 7,70 \pm 0,02$ Å,		$Z = 8$,	$K = 0,68$.

Groupes spatiaux possibles : $P\,2_1$ ($N_{mi} = 4$) ou $P\,2_1/m$ ($N_{mi} = 2$).

d. FLUORO-3 (*a*) DÉCALOL-2 (*a*) *trans*. — De très beaux cristaux (F 47°C) en aiguilles, allongés selon $\vec{b}$, sont obtenus par lente sublimation dans un gradient thermique sous pression normale en ampoule scellée.

Par lente évaporation dans le mélange *n*-hexane-éther on obtient des cristaux de mauvaise qualité en petites plaquettes.

Cependant, ces deux types de cristaux sont identiques et leur étude a montré qu'ils appartiennent bien au même groupe spatial.

Résultats :

$a = 16,51 \pm 0,04$ Å,	$\beta = 112 \pm 0°,25$,	$d_m = 1,18$,	$V_0 = 167$ Å^3;
$b = 6,56 \pm 0,02$ Å,		$d_c = 1,20$,	$V = 1\,890$ Å^3;
$c = 18,83 \pm 0,05$ Å,		$Z = 8$,	$K = 0,70$.

Groupe spatial : P $2_1/C$ ($N_{mt} = 2$).

e. Bromo-3 (*a*) décalol-2 (*a*) *trans*. — De beaux cristaux (F 92°C) en aiguilles aux faces bien marquées sont obtenus par lente évaporation d'une solution dans le *n*-hexane.

Résultats :

$a = 5,34 \pm 0,01$ Å,	$\beta = 91,50 \pm 0°,25$,	$d_m = 1,50$,	$V_0 = 185$ Å^3;
$b = 16,61 \pm 0,04$ Å,		$d_c = 1,49$,	$V = 2\,070$ Å^3;
$c = 23,07 \pm 0,06$ Å,		$Z = 8$,	$K = 0,72$.

Groupe spatial : P $2_1/C$ ($N_{mt} = 2$).

f. Bromo-3 (*e*) décalol-2 (*e*) *trans*. — Par lente évaporation d'une solution dans le *n*-hexane pur on obtient de très belles aiguilles incolores bien formées (F 87°C).

Résultats :

$a = 5,40 \pm 0,01$ Å,	$\beta = 92 \pm 0°,25$,	$d_m = 1,50$,	$V_0 = 185$ Å^3;
$b = 16,09 \pm 0,04$ Å,		$d_c = 1,51$,	$V = 2\,055$ Å^3;
$c = 23,52 \pm 0,06$ Å,		$Z = 8$,	$K = 0,72$.

Groupe spatial : P $2_1/C$ ($N_{mt} = 2$).

Les résultats de cette étude cristallographique préliminaire montrent que ces produits cristallisent dans des groupes spatiaux très divers. On peut en particulier remarquer que les composés regroupés selon la ligne horizontale, pour lesquels on pouvait espérer une certaine analogie, sont tous cristallographiquement différents y compris les dérivés bromé et chloré très souvent isotypes.

Par contre, nous pouvons observer que deux des composés de la colonne verticale (*e* et *f*) cristallisent dans le même groupe spatial et avec des paramètres très voisins, bien que les molécules soient stériquement différentes. Cette différence a d'ailleurs été contrôlée par R. M. N. et infrarouge au vu de ce résultat inattendu. De plus, les intensités des réflexions sont très différentes sur les deux séries de diagrammes.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

(1) A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, 1961, p. 13.

(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie
de la Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du palladium dans le molybdène par activation neutronique.* Note (*) de M. **Michel Fedoroff**, présentée par M. Georges Chaudron.

Pour obtenir une sensibilité suffisante, la purification radiochimique du palladium est nécessaire. La séparation comporte deux parties : échange d'ions sur résine cationique en milieu ammoniacal contenant de l'eau oxygénée puis précipitation par la diméthylglyoxime en milieu acide. La meilleure sensibilité de détection est obtenue en mesurant le rayonnement β^- ou le rayonnement X.

Lors du dosage du nickel dans le molybdène par activation neutronique, nous avons souvent soupçonné la présence du radioisotope ^{109}Pd sur le précipité du composé nickel-diméthylglyoxime. Ceci nous a conduit à nous intéresser au dosage du palladium dans le molybdène. Jusqu'alors le dosage par activation du palladium a été surtout effectué dans les roches et les matériaux biologiques ; les dosages dans les métaux ont été plus rares ([1]). Compte tenu de la forte radioactivité produite par l'irradiation du molybdène, il est nécessaire de définir de nouvelles conditions de séparation chimique.

Nous utilisons la réaction nucléaire $^{108}Pd\,(n, \gamma)\,^{109}Pd$. L'isotope ^{108}Pd a une section efficace de capture neutronique de 12,2 barn ([2]), son abondance isotopique est de 26,7 %. Par décroissance β^-, ^{109}Pd (T = 13,5 h) donne ^{109m}Ag (T = 40 s). Nous mesurons l'activité β^- (E_β = 1,03 MeV) de ^{109}Pd et les rayonnements X (E_X = 22 KeV) et γ (E_γ = 88 KeV) de ^{109m}Ag en équilibre radioactif avec ^{109}Pd.

Les séparations chimiques sont fondées sur le principe suivant : le palladium forme des complexes stables et de charge positive en milieu ammoniacal ; il peut être fixé sur une résine échangeuse de cations ([3]) puis élué par un acide concentré. Le molybdène et le technétium de filiation radioactive forment des anions en milieu ammoniacal et ne se fixent pas sur une telle résine. Nous précipitons ensuite le palladium par la diméthylglyoxime en milieu acide ([4]). Le tungstène, impureté métallique principale du molybdène, se fixe en partie avec le palladium sur la résine cationique et sur le précipité de palladium-diméthylglyoxime. Pour éviter cet entraînement nous effectuons la séparation sur résine en présence d'eau oxygénée. Celle-ci favorise la formation d'anions complexes du tungstène aussi bien en milieu acide ([5]) qu'en milieu basique.

Un échantillon de 50 à 500 mg de molybdène et une quantité connue de palladium servant d'étalon, sont irradiés dans un réacteur nucléaire pendant un temps inférieur ou égal à 24 h. Après irradiation l'échantillon est dissous dans l'eau régale avec 5 mg de palladium entraîneur. L'excès d'acide nitrique est ensuite évaporé et le volume réduit à 1 à 2 cm^3. On ajoute alors 15 cm^3 d'eau, 1 cm^3 d'eau oxygénée à 30 % et 6 cm^3 d'ammoniaque

concentrée. La solution est introduite avec un débit de 1,5 cm^3/mn sur une colonne de 4,5 mm de diamètre et de 11 cm de longueur remplie de résine « Dowex » 50 X 8 (granulométrie : 56-125 μ). La résine est lavée par 80 cm^3 d'une solution NH_4OH 3M, contenant 0,5 % d'eau oxygénée. Le palladium est élué par 50 cm^3 d'une solution HCl 6M. Le rendement de cette séparation est supérieur à 99,5 %. Après évaporation, le palladium est précipité par la diméthylglyoxime en milieu HCl environ 0,5 M. Le rendement global de la séparation est déterminé par pesée du précipité. Une précipitation par le même composé est effectuée sur une partie aliquote de l'étalon. La radioactivité β^- des deux précipités est mesurée à l'aide d'un compteur Geiger-Muller, la radioactivité γ avec un cristal Na I (Tl) relié à un sélecteur d'amplitude d'impulsions. Dans les deux cas nous suivons la décroissance de la radioactivité.

Après 20 mn d'irradiation dans un flux de neutrons de 3.10^{12} cm^{-2} s^{-1} nous obtenons une sensibilité de détection de 6.10^{-5} μg par comptage β^- (bruit de fond : 1 imp/mn ; 100 mn de comptage) et de 2.10^{-3} μg par comptage sur la raie X de 22 KeV (cristal NaI, 3″×4″, bruit de fond : 20 imp/mn ; 100 mn de comptage). La sensibilité correspond à un nombre d'impulsions égal à $N_L = 2,7 + 3,3\sqrt{Nt + Nt^2/t'}$ ([6]) où N est le bruit de fond par unité de temps, t le temps de comptage et t' le temps d'une détermination du bruit de fond. N_L correspond à une teneur donnant, avec une confiance de 95 %, un nombre d'impulsions qui ne pourrait être obtenu à partir du bruit de fond seul qu'avec une probabilité inférieure à 5%. Si une plus grande sensibilité était nécessaire, la limite de détection pourrait être fortement diminuée en augmentant la durée et le flux de l'irradiation.

En conclusion, la méthode que nous proposons permet le dosage du palladium dans le molybdène, même impur, avec une très grande sensibilité Nous l'avons appliquée à des échantillons de pureté commerciale ; nous avons relevé des teneurs de 1 à quelques centièmes de microgrammes par gramme de palladium.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

([1]) J. Gaittet et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 247, 1951, p. 1861; O. E. Svyagintsev et A. I. Kulak, *J. Inorg. Chem.*, U. R. S. S., 2, nº 7, 1957, p. 376; R. A. Killick et D. F. C. Morris, *Talanta*, 8, 1961, p. 601; L. Fournet, *Annal. Chim.*, 7, 1962, p. 763; F. E. Beamish, K. S. Chung et A. Chow, *Talanta*, 14, 1967, p. 1.

([2]) C. M. Lederer, J. M. Hollander et I. Perlman, *Table of isotopes*, 6th, John Wiley and Sons, 1967.

([3]) W. M. Mac Nevin et W. B. Crummett, *Anal. Chim. Acta*, 10, 1954, p. 323.

([4]) G. H. Ayres et E. W. Berg, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 980.

([5]) M. Fedoroff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3451.

([6]) L. A. Currie, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 586.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une famille de composés de type* $La_6Mn_2Al_2S_{14}$. Note (*) de MM. **Gaston Collin** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

On décrit la préparation des composés de formule $L_6B_2Al_2S_{14}$ avec L = éléments des lanthanides du lanthane au dysprosium ou yttrium et B = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mg, Zn ou Cd. Le paramètre *a* de la maille hexagonale décroît régulièrement du lanthane au dysprosium. Le paramètre *c* est constant dans une série $L_6B_2Al_2S_{14}$ avec L donné mais croît du lanthane au gadolinium et reste ensuite constant pour les derniers termes.

Nous avons mis en évidence l'existence d'une série de composés de formule $L_6B_2Al_2S_{14}$ dans laquelle L est un élément trivalent des lanthanides du lanthane au dysprosium ou de l'yttrium et B un cation bivalent tel que Mg, Zn, Cd ou un élément de transition de la période du fer. Ces composés se rattachent à la vaste famille de chalcogénures ternaires de formule générale $L_6B_2C_2X_{14}$ dont un certain nombre de types ont déjà été décrits [(1) à (5)]. Tous cristallisent dans le système hexagonal de groupe spatial P 6_3 type $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$ (6).

La maille élémentaire contient de façon générale une formule $L_6B_2Al_2S_{14}$. Du point de vue structural, comme dans $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$, les deux atomes d'aluminium se placent au centre de tétraèdres Al-S_4 disposés le long des axes ternaires et les atomes B occupent les cavités octaédriques S_6 de l'axe sénaire.

Une étude cristallographique est en cours pour essayer de placer dans les sites octaédriques les atomes B normalement tétracoordinés, zinc ou cadmium par exemple, et pour déterminer la coordinence des atomes de terres rares qui dans cette famille de composés peut être égale, soit à 7 comme dans $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$, soit à 8 comme dans $La_6MnSi_2S_{14}$ ou encore prendre une valeur intermédiaire comme dans $La_6Cu_2Si_2S_{14}$.

Ces composés ont été préparés par deux méthodes différentes suivant la nature de l'élément B. Pour Mg, Mn, Fe, Co, Ni, on a opéré par cuisson aux alentours de 900°C en nacelle de graphite et sous hydrogène sulfuré d'un mélange de sulfure de terre rare, d'aluminium métallique et de métal B ou de son sulfure BS. En ce qui concerne les éléments bivalents B comme Ti^{II}, V^{II} ou Cr^{II} susceptibles de passer à une valence supérieure en atmosphère d'hydrogène sulfuré ou ceux dont les sulfures sont volatils (Zn et Cd), les réactions ont été effectuées en ampoules de silice scellées à partir d'un mélange de $L_6Al_2S_{12}$ prétraité sous hydrogène sulfuré et de sulfure BS.

De façon générale tous ces composés se présentent sous forme de poudres polycristallines à partir desquelles il est possible de faire croître de petits monocristaux par chauffage prolongé.

Nous avons préparé les dérivés du lanthane, du cérium et du gadolinium avec Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mg, Zn et Cd afin d'étudier de façon précise

TABLEAU.

Paramètre a des composés $L_6B_2Al_2S_{14}$ *en angströms.*
Le paramètre *c* étant constant pour un même élément des terres rares,
quel que soit B, sa valeur est donnée en haut de colonne pour chacune des séries.

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.	Tb.	Dy.	Y.
c = ...	6,02.	6,04.	6,05.	6,07.	6,10.	6,12.	6,12.	6,12.	6,12.
Ti...	10,161	10,048	–	–	–	9,644	–	–	–
V...	10,163	10,052	–	–	–	9,643	–	–	–
Cr...	10,197	10,074	–	–	–	9,678	–	–	–
Mn...	10,224	10,101	10,020	9,923	9,791	9,715	–	9,610	9,626
Fe...	10,204	10,075	9,975	9,894	9,757	9,688	9,618	9,585	9,604
Co...	10,173	10,055	9,950	9,878	9,734	9,656	–	9,563	9,583
Ni...	10,141	10,036	9,928	9,850	9,713	9,634	–	9,541	9,562
Mg...	10,224	10,100	–	–	–	9,711	–	–	–
Zn...	10,195	10,061	–	–	–	9,672	–	–	–
Cd...	10,242	10,136	–	–	–	9,742	–	–	–

l'évolution des paramètres hexagonaux en fonction du cation B pour une même terre rare. Pour les autres éléments de la série des lanthanides nous nous sommes bornés à la synthèse de quelques termes seulement qui nous ont fourni la loi de variation des paramètres *a* et *c* en fonction du cation L^{3+}.

Nous n'avons pu préparer les composés correspondants de l'holmium pour lequel les formules $Ho_6B_2Al_2S_{14}$ conduisent en réalité au composé ternaire $Ho_6Al_{10/3}S_{14}$ mélangé au sulfure BS. Enfin, pour les terres rares suivantes on n'observe plus l'apparition de la phase hexagonale.

Nous avons reporté l'ensemble des résultats dans le tableau.

L'influence de la dimension des atomes de terres rares sur le paramètre *a* dans cette série est analogue à celle observée pour les autres types de composés dérivant de la même formule générale $L_6B_2C_2X_{14}$, où l'on note une diminution régulière de *a* lorsqu'on passe du lanthane aux éléments suivants des lanthanides. Par contre, le paramètre *c* varie de façon tout à fait particulière dans cette famille en fonction des dimensions des cations L^{3+}. Alors que dans les séries isotypes précédemment étudiées on observait, soit une constance, soit une légère diminution de la valeur de *c* associée à la diminution du rayon de la terre rare, on note au contraire ici une augmentation de *c* de 6,02 à 6,12 Å en allant du lanthane au gadolinium et une stabilisation à 6,12 Å pour les derniers termes de la série, phénomène en relation avec les données structurales de la maille hexagonale et qui correspond, ainsi qu'on l'a noté dans ce type de composés ([7]), à une évolution de la coordinence de l'atome de terre rare qui passe progressivement de 8 pour le lanthane à 7 pour les éléments suivants.

Pour une même terre rare le paramètre *a* est maximal pour le composé du cadmium et minimum pour celui du nickel, les autres éléments B s'intercalant entre ces deux extrêmes en fonction très approximative de leurs dimensions. Cette variation de *a* est cependant beaucoup plus faible que

celle qu'on observe en passant d'un élément des lanthanides au suivant. Le paramètre *c*, lui, reste constant et ceci quel que soit B pour une terre rare donnée. Cette variation de *a* tandis que *c* reste constant correspond à une déformation des octaèdres $B\text{-}S_6$ de l'axe sénaire dans le plan xOy de la maille hexagonale laissant inchangés les deux autres types d'empilements de la structure, à savoir les polyèdres irréguliers $L\text{-}S_8$ et les tétraèdres $Al\text{-}S_4$ de l'axe ternaire.

Nous nous proposons de prolonger cette étude par la mesure systématique des propriétés magnétiques de ces composés dans lesquels les ions B porteurs de moments sont seulement séparés par des distances de l'ordre de 3 Å susceptibles de favoriser des phénomènes de mise en ordre magnétiques.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) J. Flahaut, P. Laruelle, M. Patrie, M. Guittard, A. Michelet, M. Julien-Pouzol et D. de St Giniez, Société chimique, communication orale, octobre 1968.

(2) M. Guittard, M. Julien-Pouzol, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 767.

(3) A. Michelet et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 326.

(4) M. Patrie et M. Guittard, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1136.

(5) A. Michelet et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1203.

(6) D. de Saint-Giniez, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1029.

(7) P. Laruelle et G. Collin (à paraître).

(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C.N.R.S.,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau type d'amidoaluminate : préparation et caractérisation structurale de* $Na_2Al(NH_2)_5$. Note (*) de MM. **Raymond Brec** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les tétraamidoaluminates $MAl(NH_2)_4$ ne représentent pas les seuls types d'amidoaluminates alcalins. Des dérivés de la forme $M_2Al(NH_2)_5$ sont notamment possibles. $Na_2Al(NH_2)_5$ a pu être isolé et caractérisé. L'obtention de monocristaux a permis de reconnaître une maille orthorhombique de paramètres : $a = 23,56$ Å, $b = 19,36$ Å, $c = 6,78$ Å. Il y a 16 motifs $Na_2Al(NH_2)_5$ par maille élémentaire. La dégradation thermique mène à un nouveau type d'imidure illustré par la formule $Na_4Al_2(NH)_5$.

Dans une publication antérieure [1], nous signalions l'obtention d'amidoaluminates alcalins $MAl(NH_2)_4$, par interaction en tubes scellés à la température ordinaire, entre l'aluminium métallique en large excès et des solutions peu concentrées d'alcalin dans l'ammoniac liquide.

Il est possible, en faisant varier la concentration en alcalin, d'obtenir un nouveau type de dérivé. Pour des opérations mettant en œuvre sodium et aluminium dans un rapport atomique sodium/aluminium égal, ou mieux, légèrement supérieur à 2, nous avons pu recueillir à l'aide de la technique déjà décrite [1] du tube scellé en forme de T, des cristaux translucides dont la forme parallélépipédique est nettement différente de celle des cristaux de tétraamidoaluminate.

Ces cristaux, qui peuvent atteindre 5 à 6 mm de longueur, sont triés à la pince et soumis à analyse chimique. Les résultats des dosages sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées pour la formule $Na_2Al(NH_2)_5$:

	Na.	Al.	N.
% trouvé	28,5	17,8	45,0
% théorique	30,0	17,6	45,7

Afin de préciser la nature des groupements azotés, nous avons effectué les spectres d'absorption infrarouge entre 4 000 et 1 000 cm^{-1}. Aucune bande attribuable, soit à l'ammoniac, soit au groupement imine ne se manifeste. Seules se manifestent les vibrations de valence et de déformation du groupement NH_2 : nous sommes bien en présence d'un penta-amidoaluminate $Na_2Al(NH_2)_5$ et non d'un dérivé du type : $Al(NH_2)(NHNa)_2$, $2\,NH_3$, formulation que l'analyse chimique ne permettait pas de rejeter *a priori*. Les spectres infrarouges apportent également un renseignement d'ordre structural : c'est la nécessité de distinguer entre deux types de groupements NH_2 dans la structure. Au premier type, noté (*a*) correspondent des vibrations de valence ν_a et ν_s, qui subissent d'ailleurs un éclatement en deux composantes dû à l'effet de cristal, et qui se situent respectivement à 3 374 et 3 361 cm^{-1}, d'une part et 3 315 et 3 303 cm^{-1}, d'autre part. Pour le deuxième type, noté (*b*), ν_a se situe à 3 260 cm^{-1}, ν_s à 3 215 cm^{-1}.

TABLEAU.

Spectre Debye-Scherrer de $Na_2Al(NH_2)_5$.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h	k	l.	I.
7,49	7,48	2	2	0	m
5,88	5,89	4	0	0	ttf
5,54	5,55	0	2	1	F
5,01	5,03	4	2	0	TF
	5,02	2	2	1	
4,68	4,67	1	3	1	tf
4,46	4,47	2	4	0	F
	4,45	4	0	1	
4,02	4,04	4	2	1	m
	4,02	3	3	1	
3,743	3,739	4	4	0	m
	3,736	2	4	1	
3,635	3,638	6	2	0	m
3,316	3,318	5	3	1	m
3,275	3,274	4	4	1	f
3,201	3,206	6	2	1	f
	3,199	0	2	2	
3,100	3,091	3	5	1	f
3,047	3,049	6	4	0	f
2,971	2,979	7	1	1	f
	2,977	1	3	2	
2,920	2,914	0	6	1	m
2,837	2,830	4	6	0	m
2,787	2,781	6	4	1	m
2,730	2,731	7	3	1	m
	2,737	5	5	2	
	2,724	5	1	2	
2,614	2,611	4	6	1	tf
2,534	2,531	5	3	2	f
	2,536	1	5	2	
2,503	2,493	6	6	0	ttf
	2,511	4	4	2	
2,473	2,480	6	2	2	ttf
2,426	2,420	0	8	0	m
	2,423	9	1	1	
	2,426	3	5	2	
2,380	2,379	7	5	1	f
2,343	2,340	6	6	1	f
	2,337	0	6	2	
2,285	2,289	10	2	0	f
	2,284	9	3	1	
2,245	2,238	4	8	0	f
	2,238	2	8	2	
	2,250	5	7	1	
	2,240	7	3	1	
	2,243	5	5	2	
2,169	2,169	10	2	1	tf
	2,167	8	2	2	
	2,172	4	6	2	

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h	k	l.	I.
2,128	2,125	4	8	1	tf
	2,134	1	7	2	
	2,124	1	3	3	
2,100	2,110	4	0	3	f
2,052	2,043	1	9	1	f
	2,060	9	1	2	
	2,058	3	3	3	
2,027	2,031	11	1	1	tf
	2,022	10	4	1	
	2 020	8	4	2	
	2,026	5	1	3	
	2,033	7	5	2	
1,971	1,971	6	8	1	tf
	1,973	9	3	1	
	1,969	0	8	2	
1,912	1,910	20	0	1	m
1,892	1,897	10	2	2	tf
	1,894	3	5	3	
1,869	1,870	8	8	0	f
	1,868	4	8	2	
	1,867	7	1	3	
1,846	1,851	12	2	1	f
	1,839	0	6	3	
	1,851	2	10	1	
1,827	1,830	9	7	1	f
	1,832	10	6	1	
	1,827	9	5	2	
	1,829	2	6	3	
	1,831	8	6	2	
1,802	1,806	11	5	1	m
	1,802	8	8	1	
	1,808	7	7	1	
	1,801	7	3	3	
1,759	1,760	6	8	2	m
	1,763	8	2	3	
1,738	1,736	6	10	0	tf
	1,743	13	1	1	
1,691	1,688	10	8	0	tf
	1,695	0	0	4	
	1,690	13	3	1	
1,668	1,664	3	11	1	tf
	1,673	12	2	2	
	1,669	0	2	4	
1,625	1,628	12	6	1	f
	1,629	4	0	4	

La vibration de déformation δ(NH) qui subit un éclatement, est observée à 1 556 et 1 541 cm^{-1} pour les deux types de groupements NH_2.

Dans les deux cas, l'écart ν_a-ν_s (59 et 45 cm^{-1}) est de l'ordre de grandeur observé dans ce type de composés (²). Ceci indique des sollicitations non équivalentes dans la structure pour les deux types de groupements NH_2 et suggère que, comme dans le cas de certains tétraamidoaluminates, la structure dérive d'une condensation les uns sur les autres de polyèdres de coordination $[Al(NH_2)_6]$. Dans les dérivés $MAl(NH_2)_4$ avec M = Li, K, les octaèdres partagent quatre sommets (²), dans $Na_2Al(NH_2)_5$ ils n'en partagent plus que deux.

L'étude radiocristallographique a permis de caractériser un réseau orthorhombique dont les paramètres, après affinage par indexation des spectres de poudre (tableau) valent :

$$a = 23,56 \pm 0,03 \text{ Å}, \quad b = 19,36 \pm 0,03 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 6,78 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

Les conditions d'existence observées sur les différentes taches sont : $h\,k\,l$ avec $h+k = 2n$, $h\,k\,0$ avec $h = 2n$ et $k = 2n$; $0\,k\,l$ avec $k = 2n$, $h\,0\,l$ avec $h = 2n$; $h\,0\,0$ avec $h = 2n$; $0\,k\,0$ avec $k = 2n$ et $0\,0\,l$ avec $l = 2n$. Seuls les groupes C*mma* et A2*mb* ne sont pas incompatibles avec les extinctions observées, bien qu'il manque alors la condition $0\,0\,l$ avec $l = 2n$, cette extinction pouvant provenir du fait de positions particulières des atomes dans la maille. La densité mesurée implique 16 motifs par maille.

Chauffé sous vide, $Na_2Al(NH_2)_5$ mène à 320°C, par perte d'ammoniac, à un imidoaluminate $Na_4Al_2(NH)_5$, amorphe, selon



$$2\,Na_2Al(NH_2)_5 \rightarrow Na_4Al_2(NH)_5 + 5\,NH_3\nearrow$$

Cet imidoaluminate se décompose au-delà de 350°C, le résidu de dégradation est constitué par du nitrure d'aluminium, le sodium se déposant en miroir sur le tube réactionnel.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

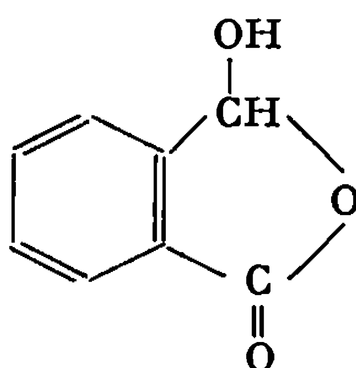
(¹) R. Brec et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1968, p. 2721-2726.
(²) R. Brec, A. Novak et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1967, p. 2432-2435.

(*Laboratoire de Chimie minérale A,*
Faculté des Sciences,
B. P. n° 1044,
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides hydroxyméthylthiophènecarboxyliques et hydroxyméthylsélénophènecarboxyliques*. Note (*) de MM. Claude Paulmier, Jean Bourguignon, Jean Morel et Paul Pastour, présentée par M. Georges Champetier.

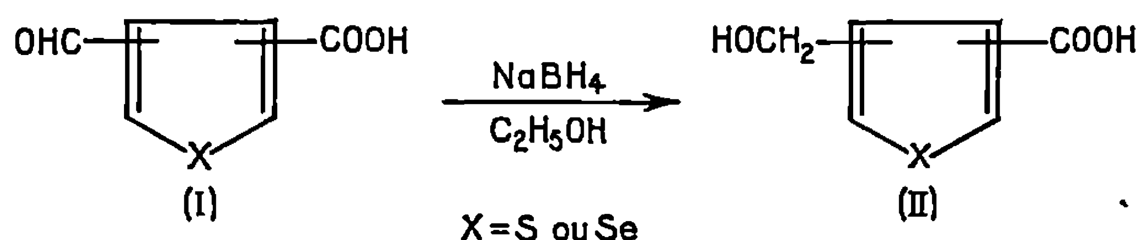
Nous avons synthétisé les six acides hydroxyméthylthiophènecarboxyliques et leurs homologues sélénophéniques. Nous les obtenons principalement par réduction des acides formylthiophène et sélénophène carboxyliques correspondants. Lorsque les groupes —COOH et —CH_2OH sont portés par deux carbones voisins, nous avons en outre isolé les lactones qui en dérivent. Celles-ci peuvent être également obtenues par irradiation ultraviolette des diformylthiophènes et diformylsélénophènes.

Les acides formylthiophènecarboxyliques sont tous connus ([1]). Gronowitz et coll. ont prouvé que lorsque les deux fonctions sont voisines, c'est la forme libre qui existe, au contraire de ce qui se produit avec les dérivés analogues de la série du benzène qui se cyclisent en hydroxylactones :



Nous avons publié, récemment, la synthèse des acides formylsélénophènecarboxyliques ([2]). Un étude de leurs spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire, nous permet d'affirmer que les fonctions aldéhyde et acide demeurent libres lorsqu'elles sont voisines, tout comme en série thiophénique.

La réduction de ces divers aldéhyde-acides par le borohydrure de sodium, nous conduit aux douze acides hydroxyméthylés correspondants.

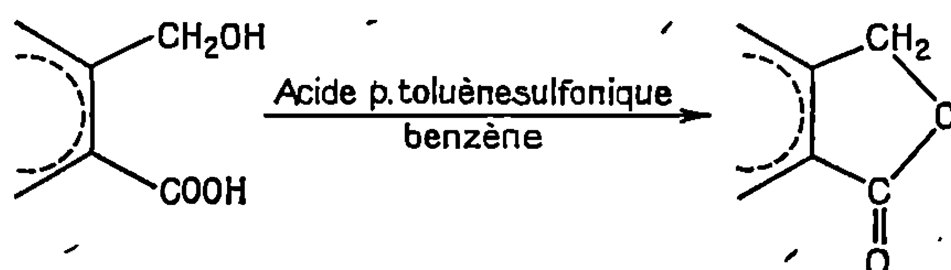


Dans la série du thiophène, les trois isomères qui portent la fonction acide en 2 sont déjà connus [([3]), ([4])].

Il faut noter que ces acides alcools sont également obtenus lorsqu'on applique la réaction de Cannizzaro aux aldéhydes correspondants. Les résultats de cette étude feront l'objet d'une publication ultérieure.

	Positions de —COOH	Positions de —CH_2OH	F (°C).	Analyse Calc. X=S : C % 45,56 H % 3,82 X=Se : C % 35,12 H % 2,92 — Trouvé C %.	H %.	Infrarouge (cm^{-1}). Fréquences C=O.	Fréquences C—OH.
	2	3					
II a_1 : X = S			113	Déjà connu (3)		1690	1270
II a_2 : X = Se			128	34,9	3,1	1656	1290
	2	4					
II b_1 : X = S			124	Déjà connu (3)		1706	1263
II b_2 : X = Se			112	34,6	3,1	1665	1275
	2	5					
II c_1 : X = S			121	Déjà connu (4)		1668	1307
II c_2 : X = Se			136	34,9	3,1	1662	1288
	3	2					
II d_1 : X = S			108	46,0	3,7	1660	1290
II d_2 : X = Se			171	34,7	2,7	1690	1262
	3	4					
II e_1 : X = S			167	45,5	3,6	1673	1290
II e_2 : X = Se			152	35,6	2,6	1671	1276
	3	5					
II f_1 : X = S			132	46,0	4,2	1678	1296
II f_2 : X = Se			126	34,9	3,1	1690	1262

Les six acides : IIa_1, IIa_2, IId_1, IId_2, IIe_1, IIe_2 donnent lieu à une réaction de lactonisation :



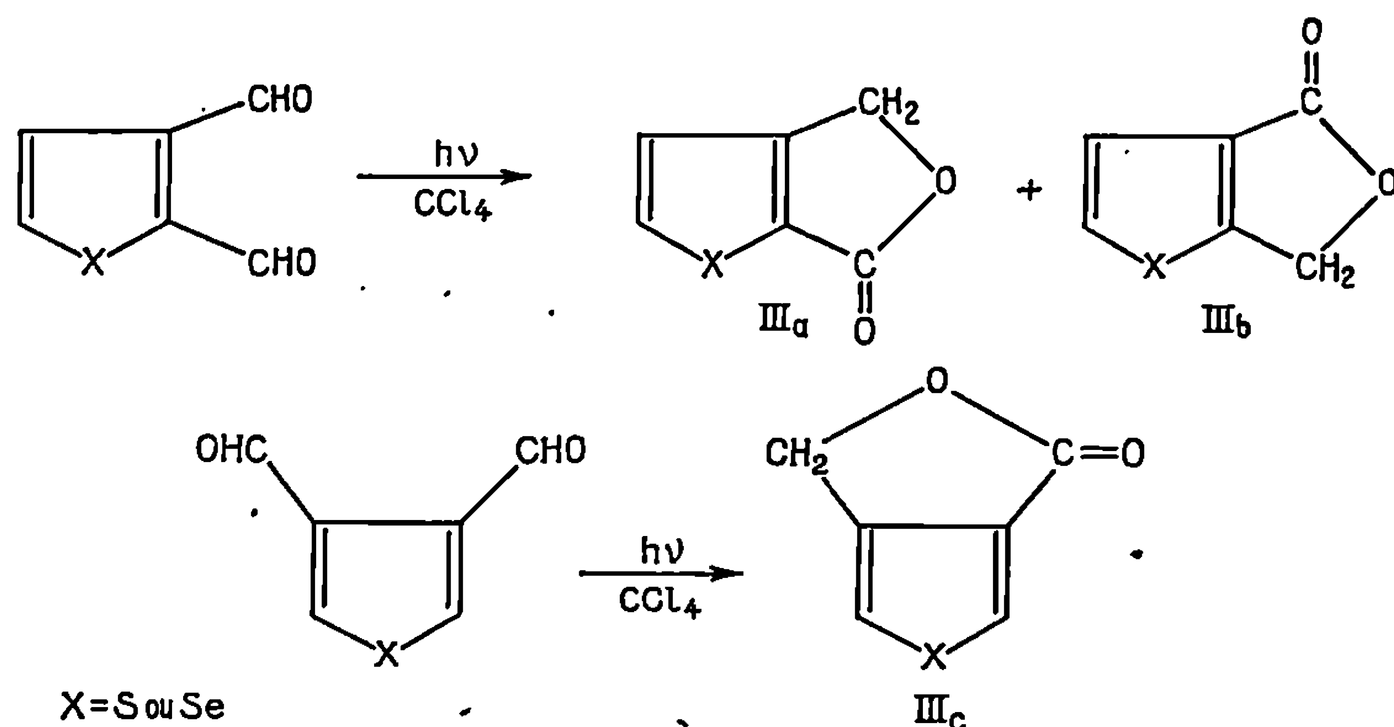
Nous utilisons le mode opératoire classique, mais les rendements sont inférieurs à 10 %.

— *Dihydro*-2.5 *oxo*-2 *thiéno*-[2.3-*c*] *furanne* (F 104°C) : Analyse $C_6H_4O_2S$, calculé %, C 51,41 ; H 2,88 ; trouvé %, C 51,6 ; H 3,1. R.M.N. : $\delta_{CH_2} = 6,28.10^{-6}$, $\delta_{H_4} = 7,20.10^{-6}$, $\delta_{H_5} = 8,09.10^{-6}$, $J_{H_4-H_5} = 5$ Hz (numérotation du cycle thiophène).

— *Dihydro*-2.5 *oxo*-2 *thiéno*-[3.2-*c*] *furanne* (F 96°C) : Analyse : $C_6H_4O_2S$, calculé %, C 51,41 ; H 88 ; trouvé %, C 51,5 ; H 30. R.M.N. : $\delta_{CH_2} = 5,45.10^{-6}$, $\delta_{H_4} = 7,30.10^{-6}$, $\delta_{H_5} = 7,76.10^{-6}$, $J_{H_4-H_5} = 5$ Hz.

— *Dihydro*-2.5 *oxo*-2 *thiéno*-[3.4-*c*] furanne (F 115°C) : Analyse : $C_6H_4O_2S$, calculé %, C 51,41; H 2,88; trouvé %, C 51,6; H 2,9. R.M.N. : $\delta_{CH_2} = 5{,}30.10^{-6}$, $\delta_{H_1} = 8{,}15.10^{-6}$, $\delta_{H_3} = 7{,}48.10^{-6}$, $J_{H_1-H_3} = 3$ Hz, $J_{CH_2-H_3} = 1$ Hz.

— *Dihydro*-2.5 *oxo*-2 *séléniéno*-[2.3-*c*] *furanne* (F 98°C) : Analyse : $C_6H_4O_2Se$, calculé %, C 38,52; H 2,16; trouvé %, C 38,6; H 2,4. R. M. N. : $\delta_{CH_2} = 5{,}25.10^{-6}$, $\delta_{H_4} = 7{,}48.10^{-6}$, $\delta_{H_5} = 8{,}83.10^{-6}$, $J_{H_4-H_5} = 5$ Hz.



— *Dihydro*-2.5 *oxo*-2 *séléniéno*-[3.2-*c*] *furanne* (F ≃ 88°C) : n'a pu être obtenue à un degré de pureté analytique. R.M.N. : $\delta_{CH_2} = 5{,}45.10^{-6}$, $\delta_{H_4} = 7{,}43.10^{-6}$; $\delta_{H_5} = 8{,}33.10^{-6}$, $J_{H_4-H_5} = 5{,}5$ Hz.

— *Dihydro*-2.5 *oxo*-2 *séléniéno*-[3.4-*c*] *furanne* (F 91°C) : Analyse : $C_6S_4O_2Se$, calculé %, C 38, 52; H 2,16; trouvé %, C 38,6; H 2,3. R. M. N. : $\delta_{CH_2} = 5{,}15.10^{-6}$, $\delta_{H_1} = 8{,}93.10^{-6}$, $\delta_{H_3} = 8{,}11.10^{-6}$, $J_{H_1-H_3} = 2$ Hz.

Ces lactones sont également formées par irradiation ultraviolette des dérivés diformylés correspondants. Nous opérons dans le tétrachlorure de carbone, sous atmosphère d'azote. La réaction de lactonisation est suivie par le déplacement du pic d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge.

Les dérivés diformylés-2.3 conduisent aussi bien dans la série du sélénophène que dans celle du thiophère à 80 % de l'isomère III*a* pour 20% de l'isomère III*b*. La lactonisation est totale au bout de 40 mn, mais nous notons la présence d'une importante quantité d'un dimère dont nous n'avons pas, à ce jour, déterminé la structure. Cette dimérisation est signalée dans la littérature [(6) à (8)] à propos de la série du benzène.

La lactonisation des dérivés diformylés en 3.4 est complète au bout de 2 h.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) S. Gronowitz, A. Biezais et B. Mathiasson, *Arkiv Kemi*, 21, n° 24, 1963, p. 265.

([2]) C. PAULMIER, J. MOREL et P. PASTOUR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, n° 7, p. 2511.
([3]) V. N. GOGTE, B. D. TILAK, K. N. GADEKAR et M. B. SAHASRABUDHE, *Tetrahedron*, 23, n° 5, 1967, p. 2553.
([4]) M. JANDA, F. DVORAK et O. EXNER, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 27, 1962, p. 1191.
([5]) A. SCHONBERG et A. MUSTAFA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5755.
([6]) J. KAGAN, *Tetrahedron Letters*, 49, 1966, p. 6097.
([7]) S. P. PAPPAS et J. E. BLACKWELL Jr, *Tetrahedron Letters*, 29, 1968, p. 3337.
([8]) K. S. COHEN, J. T. PINHEY et R. J. SMITH, *Tetrahedron Letters*, 46, 1968, p. 4729.

(*Laboratoires de Chimie organique de la Faculté des Sciences et de l'Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen*, B. P. n° 8, *76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

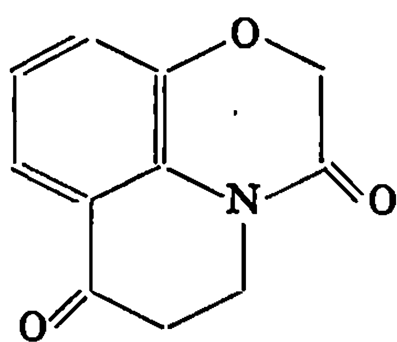
CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés de l'oxa-1 oxo-3 julolidine.* Note (*) de MM. **Henri Técher, Marcel Pesson** et **Marc Lavergne**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La réactivité du méthylène cétonique de la dioxo-3.6 oxa-1 julolidine est démontrée dans les réactions d'éthoxycarbonylation, d'éthoxalylation et de bromation. La bromocétone issue de la dernière réaction, réduite sélectivement en bromhydrine *cis* par $LiBH_4$, ne conduit pas avec les amines secondaires à des α-aminocétones mais à des substances de déshydrohalogénation et réarrangement : les dialkylcarbamoylméthoxy-8 hydroxy-4 quinoléines.

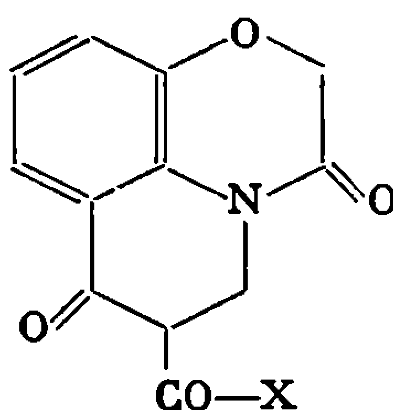
L'acylation de l'oxo-3 oxa-1 julolidine, selon Friedel et Crafts, donne sélectivement les acyl-7 oxo-3 oxa-1 julolidines.

La (β-carboxyéthyl)-4 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 fournit, par cyclisation, une cétone hétérocyclique : la dioxo-3.6 oxa-1 julolidine (I) et celle-ci, par réduction ménagée, donne l'oxo-3 oxa-1 julolidine (VII) ([1]). La présente Note étudie l'éthoxycarbonylation, l'éthoxalylation, la bromation de (I) et l'acylation de (VII).

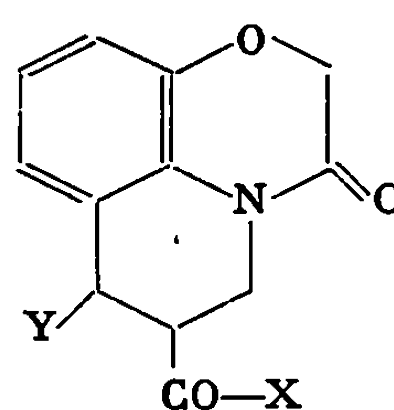
En présence de tert.-BuOK dans le toluène et d'un excès de carbonate d'éthyle, la cétone (I) conduit (Rdt 64 %) à un ester (II, $X = OC_2H_5$), F 155° ([2]), donnant un test positif avec $FeCl_3$. Le spectre infrarouge (KBr) montre trois bandes intenses dans la région ν(C=O) et ν(C=C), respectivement à 1690, 1665 et 1615 cm^{-1}; ν(C—O), 1205 et 1148 cm^{-1}. L'ensemble de ces résultats nous amène à attribuer à cette substance la structure de la carbéthoxy-5 dioxo-3.6 oxa-1 julolidine (II, $X = OC_2H_5$), confirmée avec l'obtention d'un dérivé pyrazolonique $C_{18}H_{13}N_3O_3$, F 285°, par action de la phénylhydrazine.



(I)



(II)



(III)

L'hydrogénation (nickel Raney, éthanol, pression et température ordinaires) de (II, $X = OC_2H_5$) conduit à la carbéthoxy-5 hydroxy-6 oxo-3 oxa-1 julolidine (III, $X = OC_2H_5$; Y = OH), F 170° (Rdt 87 %); spectre infrarouge (KBr) ν(OH), 3 340 cm^{-1} et ν(C=O), 1745 et 1722 cm^{-1}. La saponification de cet ester (NaOH diluée, éthanol) fournit l'acide (III, X = Y = OH), F 273°.

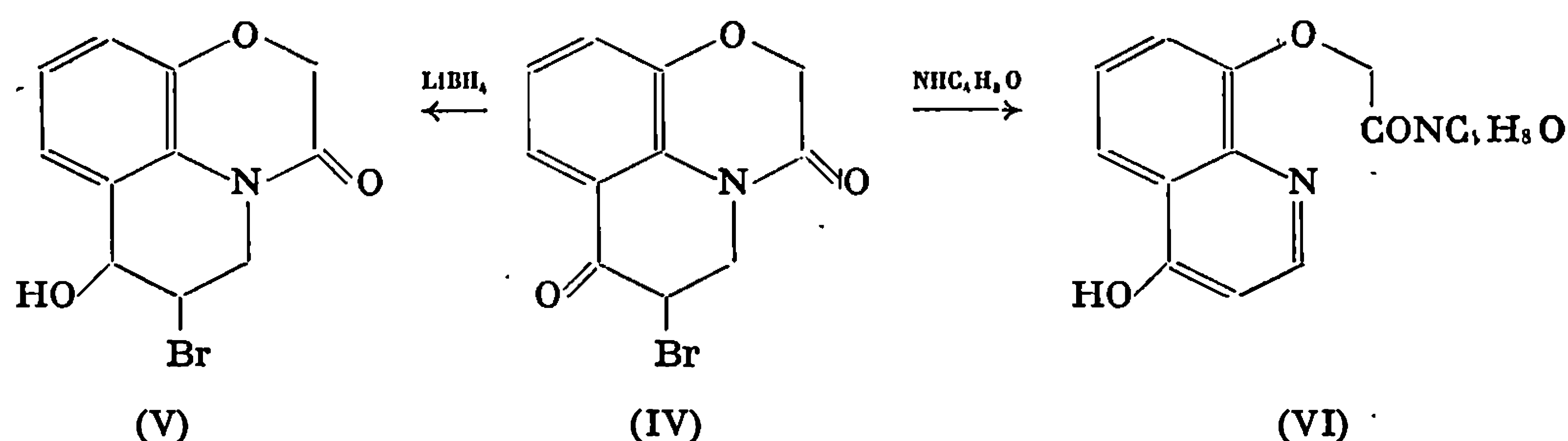
L'hydrogénolyse de (III, $X = OC_2H_5$; Y = OH) par le charbon palladié à 5 % (AcOH, 50 bars et 80°) donne la carbéthoxy-5 oxo-3 oxa-1 julolidine (III, $X = OC_2H_5$; Y = H), F 85° (Rdt 78 %); spectre infrarouge (KBr)

ν(C=O), 1710 et 1660 cm^{-1}; qui, par hydrolyse alcaline, conduit à la carboxy-5 oxo-3 oxa-1 julolidine (III, X = OH; Y = H), F 278°.

Le composé (I), condensé avec l'oxalate d'éthyle, en présence d'éthylate de sodium dans l'éthanol, fournit l'éthoxalyl-5 dioxo-3.6 oxa-1 julolidine (II, X = $COOC_2H_5$), F 157° (Rdt 57 %), décarbonylée à 180° en (II, X = OC_2H_5), identique au produit décrit ci-dessus (épreuve du mélange, spectre infrarouge).

L'action du brome dans le dichloro-1.2 éthane, à température ambiante, sur (I) permet d'obtenir un dérivé monobromé fortement agressif, F 141° (Rdt 82 %). L'ensemble des réactions qui suivent conduit à attribuer à ce composé la structure de la bromo-5 dioxo-3.6 oxa-1 julolidine (IV). Dans ces conditions, l'halogénation n'affecte pas le noyau aromatique.

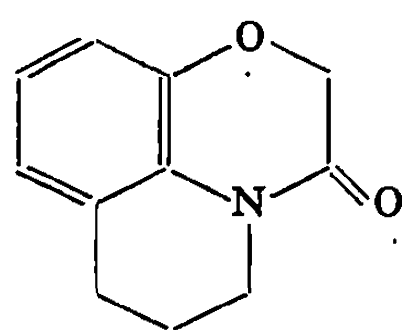
La réduction de (IV), à température ambiante, en solution dans le THF par $LiBH_4$ (KBH_4, LiCl) [3], donne un seul composé : la bromo-5 hydroxy-6 oxo-3 oxa-1 julolidine (V), F 151° (Rdt 80 %). Par action de la diméthylamine en excès dans le THF à 20°, cette bromhydrine ne conduit pas à l'aminoalcool attendu mais à la cétone (I). Des réarrangements de ce type ont été décrits pour des halohydrines cyclaniques et sont caractéristiques des stéréoisomères *cis* [4], ce qui nous conduit à attribuer cette configuration au composé (V).



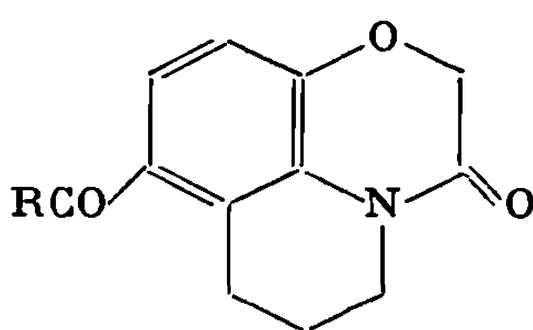
L'action des bases secondaires sur la bromocétone (IV) donne lieu à des réactions anormales. Ainsi, la solution de (IV) dans le THF, traitée à 0° par la morpholine (2,1 moles) aboutit à un composé, F 220°, très soluble dans l'eau et qui, malgré une analyse conforme, n'est pas la morpholinocétone attendue. En effet : 1° la solution aqueuse donne une coloration rouge orangée par $FeCl_3$; 2° le spectre infrarouge (KBr) ne montre qu'une seule bande carbonyle intense à 1665 cm^{-1}, deux bandes faibles à 3 500 et 3 560 cm^{-1}, ainsi qu'une absorption diffuse entre 3 200 et 2 300 cm^{-1} (association); 3° le spectre ultraviolet (éthanol), qui présente trois maximums respectivement à 226 nm (log ε 4,48), 322 nm (log ε 4,07) et 335 nm (log ε 4,02), est typique d'une structure à noyau hydroxy-4 quinoléine [5]. Ces données nous amènent à attribuer au produit de la réaction la structure (VI) : hydroxy-4 morpholinocarbonylméthoxy-8 quinoléine. La démonstration de cette formule, ainsi que le mécanisme de la formation de (VI), feront l'objet d'une communication ultérieure.

L'oxo-3 oxa-1 julolidine (VII), dissoute dans CH_2Cl_2, traitée par $AlCl_3$ (2,2 moles) et le chlorure d'acétyle (1,1 mole) à 0° puis 36 h à 20°, donne l'acétyl-7 oxo-3 oxa-1 julolidine (VIII, R = CH_3), F 153° (Rdt 72 %); spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1675 et 1665 cm^{-1}; le chlorure de γ-chlorobutyroyle conduit à la γ-chlorobutyroyl-7 oxo-3 oxa-1 julolidine [VIII, R = Cl $(CH_2)_3$], F 72° (Rdt 59 %); spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1680 et 1670 cm^{-1}. A partir de cette dernière, la structure des produits d'acylation a été démontrée.

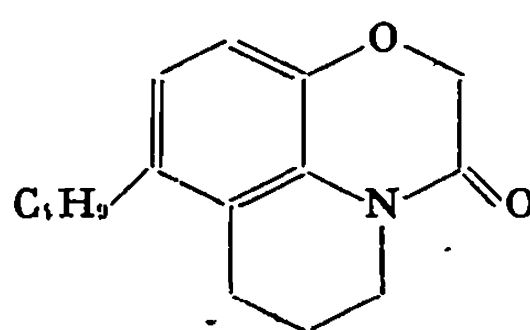
La chlorocétone [VIII, R = Cl $(CH_2)_3$], hydrogénolysée en milieu acétique en présence de charbon palladié à 10 %, conduit au dérivé γ-chlorobutyl correspondant, liquide visqueux, qui, soumis à une nouvelle hydrogénolyse (éthanol, triéthylamine), aboutit à la *n*-butyl-7 oxo-3 oxa-1 julolidine (IX), F 59° (Rdt 66 %); spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1680 cm^{-1}.



(VII)

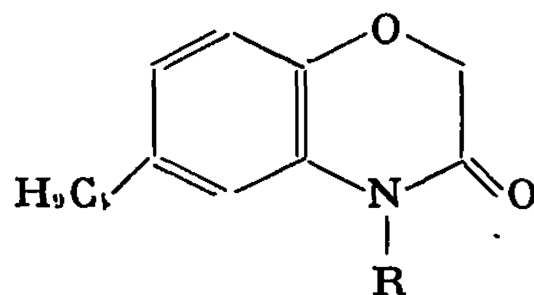


(VIII)



(IX)

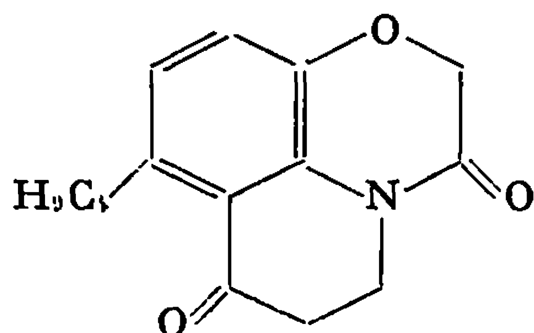
Le composé (IX) a été identifié avec le produit de structure certaine obtenue selon les techniques que nous avons précédemment décrites ([1]).



(X) R = H

(XI) R = $—(CH_2)_2—CN$

(XII) R = $—(CH_2)_2—COOH$



(XIII)

La condensation du sel de potassiym du *n*-butyl-4 nitro-2 phénol ([6]) et du chloracétate d'éthyle fournit l'α-(*n*-butyl-4 nitro-2 phénoxy) acétate d'éthyle liquide $\text{É}_{0,025}$ 154°; n_D^{25} 1,5162 (Rdt 88 %), dont la réduction

conduit à la *n*-butyl-6 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (X), F 110° (Rdt 89 %). La cyanoéthylation de cette dernière donne la *n*-butyl-6 (β-cyanoéthyl)-4 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (XI), F 76° (Rdt 70 %). L'hydrolyse acide du nitrile (XI) permet l'obtention de l'acide correspondant (XII), F 76° (Rdt 87 %). La *n*-butyl-7 dioxo-3.6 oxa-1 julolidine (XIII), F 104° est obtenue par cyclisation de (XII) au moyen d'acide polyphosphorique (Rdt 89 %). L'hydrogénolyse catalytique (charbon palladié à 5 %, éthanol chlorhydrique) de (XIII) aboutit (Rdt 98 %) à la *n*-butyl-7 oxo-3 oxa-1 julolidine (IX), F 59°, identique au produit décrit ci-dessus (point de fusion, spectre infrarouge).

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) H. Técher, M. Pesson et M. Lavergne, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 564-566.

(2) Les composés décrits ont donné des résultats analytiques satisfaisants.

(3) R. Paul et N. Joseph, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 758.

(4) M. Mousseron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1008.

(5) W. Werner, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 255.

(6) P. M. Baranger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, [4], 49, 1931, p. 1213.

(*Laboratoire Roger Bellon,*
Service de Recherches,
159, *avenue du Roule,*
92-*Neuilly, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse dans la série des halogéno-2 nitro-5 thiazoles*. Note (*) de MM. ALAIN FRIEDMANN et JACQUES METZGER, transmise par M. Max Mousseron.

Dans le cadre d'une étude de la nitration en série thiazolique ([1]) on présente quelques dérivés obtenus par substitution nucléophile sur le bromo-2 nitro-5 thiazole.

1. SYNTHÈSES ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES HALOGÉNO-2 NITRO-5 THIAZOLES. — La série des halogéno-2 nitro-5 thiazoles est maintenant bien connue; ce sont des solides peu solubles dans l'eau mais solubles dans certains solvants organiques. L'iodo-2 nitro-5 thiazole est peu stable à température ambiante. La réduction catalytique des halogéno-2 nitro-5 conduit au nitro-5 thiazole ([2]). On a décrit dans un précédent Mémoire les spectres de masse de tels dérivés [([3]), ([4])] enregistrés au moyen d'un appareil « AEI M.S. 9 ».

Nous rappelons dans le tableau I la synthèse et les rendements obtenus dans ces réactions.

TABLEAU I.

Composés de départ.	Composés préparés.	F (°C).	Ultraviolet ([a]) λ(nm).	Rdt %.
Amino-2 thiazole...	Amino-2 nitro-5	199-202		82 ([5])
Amino-2 thiazole...	Bromo-2 nitro-5	91	3 000-2 400 2 225	68 [([2]), ([6])]
Amino-2 thiazole nitro-5..........	Bromo-2 nitro-5	–	–	38 ([7])
Amino-2 thiazole...	Chloro-2 nitro-5	61	2 960-2 500 2 200	45 ([8])
Amino-2 thiazole...	Iodo-2 nitro-5	75	–	35 ([9])

([a]) Les spectres ultraviolets ont été réalisés dans l'éthanol à des concentrations de l'ordre de 2.10^{-4} moles par litre avec un spectromètre « Cary » modèle 14.

2. RÉACTIVITÉ DU BROMO-2 NITRO-5 THIAZOLE. — Les halogènes en position 2 du cycle thiazolique, sont activés par les substituants dans d'autres positions, ainsi un groupement carboxyle ou nitro en position 5 active l'halogène en 2 ([10]).

A la suite des travaux de Atso O. Ilvespää ([11]) concernant la réactivité des halogéno-2 nitro-5 thiazoles vis-à-vis d'amines secondaires alipha-

tiques, nous avons entrepris une étude de substitution nucléophile sur le bromo-2 nitro-5 thiazole. Cet auteur a noté l'ouverture du cycle thiazolique et l'obtention de nitro-1 amino-2 vinyl thiocyanates; la cassure du cycle est favorisée par les solvants très polaires comme le diméthylsulfoxyde.

Pour notre part nous avons obtenu les produits de substitution normalement attendus, mais avec des rendements moyens, dus à la présence de produits secondaires (tableau II).

3. Conditions opératoires. — Les synthèses sont en général conduites en milieu hydroalcoolique, avec un très fort excès de nucléophile; seule la synthèse du méthoxy-2 nitro-5 thiazole nécessite un milieu alcoolique parfaitement anhydre.

Les réactions sont effectuées à des températures différentes (de 30 à 100°C) et pendant des temps de réaction variant de 30 mn à 24 h. On note que la nitration des diméthylamino-2, pipéridino-2 et méthoxy-2 thiazoles, avec le mélange sulfonitrique, donne des rendements supérieurs (50 à 75 %) [(12) à (15)].

Tableau II.

Composés préparés.	Réactifs.	F(°C).	Rdt %.
Diméthylamino-2 nitro-5.....	Diméthylamine	159–161	33
Pipéridino-2 nitro-5..........	Pipéridine	113–116	37
Hydrazino-2 nitro-5.........	Hydrazine	120	50
Mercapto-2 nitro-5..........	Thiourée	95–98	20
Méthoxy-2 nitro-5...........	Méthanolate de sodium	59	50
Hydroxy-2 nitro-5...........	HCl 25 %	140	80

Tous ces composés ont des analyses correspondant à la théorie; l'utilisation de la chromatographie en couche mince de silice, avec révélation ultraviolette, nous a permis de confirmer qualitativement les résultats précédents et de mettre en évidence les concentrations en produits secondaires.

L'identification des composés a été réalisée par la spectrométrie de R.M.N., en solution dans le chloroforme deutérié; les spectres ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A 60 sur des solutions de concentration 10 % environ contenant la référence TMS, les déplacements étant exprimés en parties par million relativement au TMS.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

(1) A. Friedmann, Travaux à paraître.

(2) K. Ganapathi et A. Venkataraman, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 37, 1953, p. 758.

(3) G. Salmona, A. Friedmann, G. Curet, G. Phan Tan Luu et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (à paraître).

(4) A. Friedmann, G. Salmona, G. Phan Tan Luu et J. Metzger, *C. R. Acad. Sc.*, 269, série C, 1969, p. 273.
(5) Merck and Co., Inc. Brit. 938, 080, 25 septembre 1963.
(6) B. Babo et B. Prijs, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 306.
(7) B. Prijs et H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 1413.
(8) K. Ganapathi et A. Venkataraman, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 22, 1945, p. 371.
(9) G. Travagli, *Gaz. Chim. Ital.*, 78, 1948, p. 592.
(10) R. C. Elderfield, *Heterocyclic. Compounds*, John Wiley and Sons, New-York, 5, 1957, p. 542.
(11) Atso O. Ilvespää, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1968, p. 1723.
(12) Y. Garreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1053.
(13) K. Ganapathi, F. A. Sc. et K. D. Kulkarni, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 37, 1953, p. 863.
(14) Bonaplata S. A. Span. 277.155, 22 mai 1962.
(15) A. Friedmann et J. Metzger, *C. R. Acad. Sc.*, 269, série C, 1969, p. 269.

*(Laboratoire de Structure
et Réactivité en série hétérocyclique,
associé au C. N. R. S.,
Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
13-Marseille,
Bouches-du-Rhône.)*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Énergie des défauts créés dans* MgO *par irradiation neutronique.* Note (*) de MM. **André Roux** et **Jean Elston**, présentée par M. Louis Néel.

L'énergie Wigner emmagasinée dans l'oxyde de magnésium après irradiation à 90°C correspondrait de façon prépondérante à la guérison des défauts de Frenkel de type cationique.

Le bombardement d'un cristal par des neutrons crée des défauts de structure. L'existence de tels défauts après irradiation entraîne une évolution des propriétés du solide, par exemple la dilatation du réseau cristallin $(\Delta V/V)_R$. Ce nouvel état est thermodynamiquement instable; aussi, par un traitement thermique convenable, la valeur initiale du paramètre cristallin peut-elle, en principe, être retrouvée. A cette restauration des propriétés, correspond une variation d'enthalpie. On appelle énergie Wigner E_W, l'augmentation de l'énergie interne du solide après irradiation (1).

Pour déterminer cette énergie emmagasinée dans les oxydes réfractaires irradiés aux neutrons, une méthode de plongée dans un ensemble calorimétrique fonctionnant jusqu'à 1 250°C (analyse enthalpique différentielle balistique) a été mise au point pour des échantillons de 1 à 10 g (2) et appliquée en particulier au cas de la magnésie.

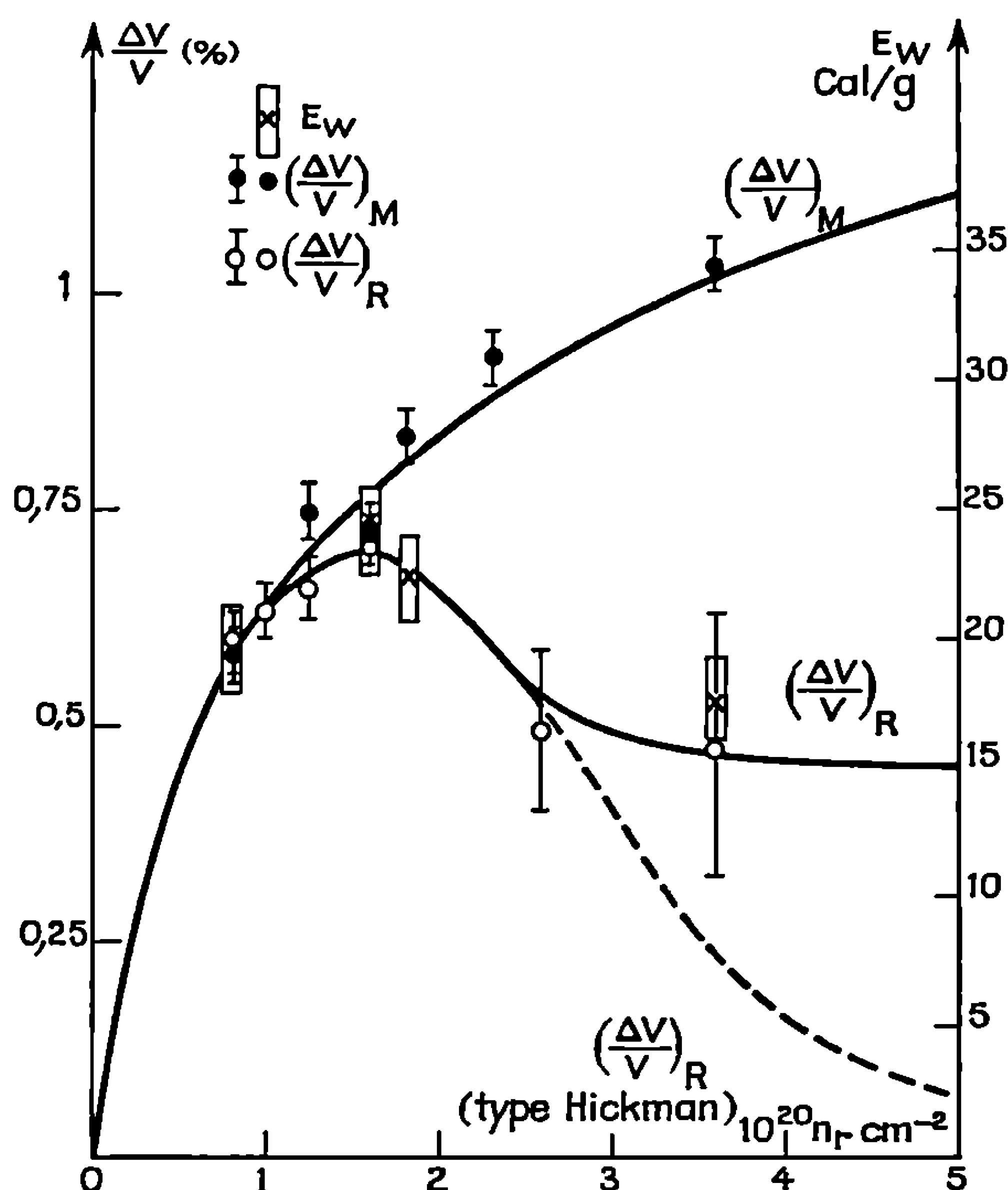
Avec des frittés de MgO irradiés jusqu'à un flux intégré de l'ordre de $1.10^{20} n_r.cm^{-2}$ (neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV) à une température voisine de 90°C, on constate qu'aux erreurs expérimentales près la dilatation de la maille $(\Delta V/V)_R$ reste égale à l'augmentation relative du volume macroscopique des éprouvettes $(\Delta V/V)_M$ (*cf.* figure). Dans ce domaine, les effets observés sont très largement dus à la présence de défauts isolés ou en petits amas [(3), (4)].

L'égalité

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_R = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_M \tag{1}$$

indique selon Eshelby (5) qu'après irradiation il reste dans le réseau cristallin autant de lacunes que d'interstitiels. Le nombre N_F des défauts de Frenkel est donc égal à celui des lacunes N_l et des interstitiels N_i.

Si l'on admet avec Hickman et Walker (6) que, pour ces doses, une paire de Frenkel entraîne une augmentation de volume de 2,2 volumes atomiques ΔV_A (interstitiel : $\Delta V_i = +2,6\,\Delta V_A$; lacune : $\Delta V_l = -0,4\,\Delta V_A$), on peut calculer le nombre de paires présentes dans 1 g de MgO pour une dose donnée, et, connaissant l'énergie Wigner correspondante, en déduire



Magnésie irradiée ($T_{Ir} < 100°C$).
Énergie Wigner et augmentation de volume.

Remarque : Dans nos expériences $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_R$ vaut 0,42 ± 0,10 % pour la dose de $1.10^{21}\,n_r.cm^{-2}$.

l'énergie moyenne d'un défaut de Frenkel. Ainsi, pour la dose de $0,8.10^{20}\,n_r.cm^{-2}$, trouvons-nous les valeurs indiquées dans le tableau suivant :

$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_R$.	Nombre de défauts de Frenkel N_F.	E_W (cal/g).	Énergie d'un défaut de Frenkel (eV).
6.10^{-3}	$8,2.10^{19}$	19,8 ± 5	6,3 ± 1,6

D'autre part, il est possible de calculer selon la méthode de Mott et Littleton [(7), (8)] l'énergie d'une paire de Frenkel dans le réseau MgO en considérant la lacune et l'interstitiel isolés sans interaction entre défauts. Aux différents types de défauts correspondraient théoriquement les énergies E_{cal} suivantes :

Type de défaut de Frenkel	Mg^{++}.	O^{--}.	$1/2\,(Mg^{2+} + O^{2-})$.
E_{cal} (eV)	7,3	17,3	12,3

La comparaison de ces valeurs théoriques aux 6,3 eV déterminés expérimentalement tend donc à confirmer l'hypothèse de travail basée sur des considérations stériques que nous avions avancées précédemment [9], à savoir que les défauts de Frenkel de type Mg^{++} seraient prépondérants dans MgO irradié aux faibles doses et à une température de l'ordre de 100°C.

Pour les doses supérieures à $1.10^{20} n_r.cm^{-2}$, les courbes respectives du diagramme, limité ici au flux de $5.10^{20} n_r.cm^{-2}$, indiquent que $(\Delta V/V)_M$ continue de croître, tandis que $(\Delta V/V)_R$ et E_W décroissent après être passés par un maximum voisin de $1,7.10^{20} n_r.cm^{-2}$. Remarquons que dans le domaine des doses supérieures à $2,5.10^{20} n_r.cm^{-2}$, les résultats de Hickman et Walker [6] divergent très sensiblement des valeurs de $(\Delta V/V)_R$ tirées de nos expériences [10] effectuées dans les réacteurs R. A. de Vinča [11] et Osiris [12]. Selon nos résultats $(\Delta V/V)_R$ présente un palier correspondant à environ $4,3.10^{-3}$ [$(4,2 \pm 1).10^{-3}$ pour la dose de $1.10^{21} n_r.cm^{-2}$], au lieu de tendre vers une valeur voisine de zéro comme cela est trouvé par les Australiens.

Il conviendrait de compléter ces premières indications par de nouveaux essais. Néanmoins, dans l'état actuel de nos recherches, l'examen de la figure nous indique que l'énergie E_W paraît diminuer moins rapidement que $(\Delta V/V)_R$ dans ce domaine des fortes doses.

Les différences observées entre l'allure des courbes $(\Delta V/V)_R$ et $(\Delta V/V)_M$ peuvent être interprétées en admettant qu'aux doses élevées une fraction de plus en plus importante des interstitiels créés par l'irradiation se regroupent pour former des boucles de dislocation orientées parallèlement aux plans {110} [[3], [4]] avec des amorces de reconstitution de plans réticulaires. Ces boucles de dislocation modifient le volume macroscopique, mais affectent peu le paramètre cristallin. Comme, de plus, les lacunes, qui restent en excès dans le réseau, contractent légèrement la maille ($\Delta V'_l = -0,2\,\Delta V_A$) [8], on comprend l'origine du maximum observé. Cette interprétation conduit à admettre que lorsque, au lieu de l'égalité (1), qui implique $N_i = N_l = N_F$, on trouve $(\Delta V/V)'_M > (\Delta V/V)'_R$, la différence entre les deux termes de cette inégalité correspond à la réorganisation de N'_{i_0} interstitiels en un réseau quasi-normal dans lequel chacun d'eux occupe un volume $\Delta V_{i_0} \simeq \Delta V_A$. Le réseau cristallin subit alors une déformation globale due à la présence de N'_l lacunes et de N'_F interstitiels ($N'_F = N'_l - N'_{i_0}$).

Ainsi avons-nous les relations suivantes entre les nombres des différents défauts toujours exprimés par gramme de MgO :

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)'_M - \left(\frac{\Delta V}{V}\right)'_R \approx \frac{N'_{i_0}}{3.10^{22}},$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)'_R = \frac{2,6\,N'_F}{3.10^{22}} - \frac{0,2\,N'_l}{3.10^{22}}.$$

Pour la dose de $3,6.10^{20} n_r.cm^{-2}$, par exemple, nous aurions selon nos expériences :

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)'_M = 10,3.10^{-3}, \qquad \left(\frac{\Delta V}{V}\right)'_R = 4,8.10^{-3},$$

d'où

$$N'_{i_0} = 16,5.10^{19}/g, \qquad N'_F = 7,4.10^{19}/g \qquad \text{et} \qquad N'_i = 23,8.10^{19}/g.$$

En reprenant la valeur de 6,3 eV par défaut de Frenkel, nous obtenons pour les N'_F défauts 17,8 cal/g de MgO, valeur en accord avec la mesure calorimétrique pour cette dose (*cf.* figure).

En conclusion, l'énergie Wigner emmagasinée dans l'oxyde de magnésium après irradiation à 90°C reste étroitement associée à la variation de volume de la maille cristalline et non à celle du volume macroscopique, du moins quand les courbes représentatives de $(\Delta V/V)_R$ et $(\Delta V/V)_M$ s'écartent l'une de l'autre, c'est-à-dire pour les doses supérieures à $1,8.10^{20} n_r.cm^{-2}$. Selon nos expériences, la libération de cette énergie correspondrait de façon prépondérante à la guérison des défauts de Frenkel de type cationique.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) J. WIGNER, *J. Appl. Phys.*, 17, 1946, p. 857.
(2) A. ROUX, M. RICHARD, L. EYRAUD et J. ELSTON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 101.
(3) D. H. BOWEN et F. J. P. CLARKE, *Phil. Mag.*, 9, 1964, p. 413.
(4) H. FRISBY et A. BISSON, 10e *Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1966, p. 41-47; P.U.F., 1967.
(5) J. D. ESHELBY, *J. Appl. Phys.*, 25, n° 2, 1954, p. 255.
(6) B. S. HICKMAN et D. G. WALKER, *Phil. Mag.*, 11, 1964, p. 1101.
(7) N. F. MOTT et M. J. LITTLETON, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 1938, p. 485.
(8) A. ROUX, *Thèse*, Lyon, 1969.
(9) J. ELSTON, *Rev. Htes Tempér. et Réfract.*, 2, 1965, p. 323.
(10) J. ELSTON et coll. (à paraître).
(11) M. STEVANOVIC et J. ELSTON, *Proc. of Brit. Ceram. Soc.*, n° 7, 1967, p. 423.
(12) B. BELBEOCH, Communication personnelle.

(Laboratoire de Ferroélectricité,
I.N.S.A. de Lyon,
Commissariat à l'Énergie atomique,
Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique,
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
CEDEX n° 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère.)*

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Enthalpie de formation des mélanges fondus, nitrate de sodium-nitrate de strontium.* Note (*) de Mme **Marcelle Gaune-Escard**, MM. **Jean-Pierre Bros** et **Yves Doucet**, transmise par M. Pierre Rouard.

Des mesures directes de l'enthalpie de formation des mélanges fondus, nitrate de sodium-nitrate de strontium ont été effectuées à 326, 410 et 500°C.
Les résultats obtenus mettent en évidence une variation importante de l'enthalpie de mélange avec la température et permettent la détermination de la chaleur latente de fusion du nitrate de strontium à ces températures.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé un microcalorimètre Tian-Calvet du type haute température. Nous avons déterminé l'enthalpie de la réaction :



$$x\mathrm{NaNO_3}(l) + y\mathrm{Sr(NO_3)_2}(s) \rightarrow (x\mathrm{NaNO_3},\ y\mathrm{Sr(NO_3)_2})(l) \quad (\Delta H')$$

en fonction de la fraction molaire en nitrate de strontium $N_{Sr} = y/(x+y)$ pour les températures $t = 326$, 410 et 500°C.

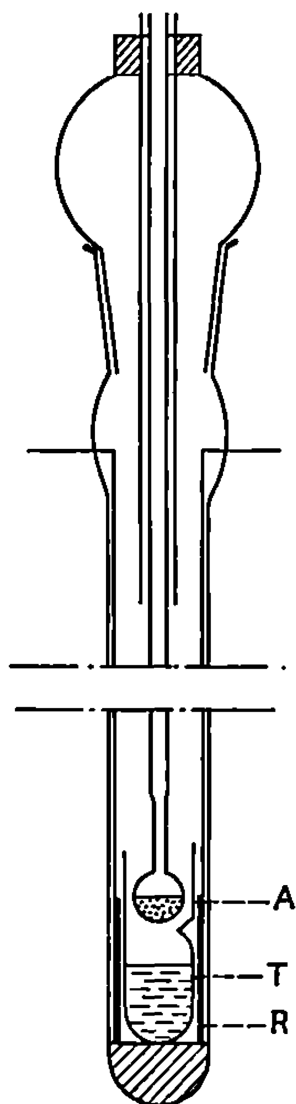


Fig. 1.

A ces températures le nitrate de sodium est liquide et le nitrate de strontium solide; nous n'avons pu étudier le système que pour les fractions molaires en nitrate de strontium correspondant à une phase liquide unique dans laquelle les mélanges se font facilement et complètement [1]. De plus, les mélanges nitrate alcalin-nitrate alcalino-terreux sont thermiquement instables pour des concentrations supérieures à $N_{Sr} = 0{,}5$.

Le montage expérimental utilisé, schématisé par la figure 1, permet la détermination directe des enthalpies de mélange. Il répond en outre aux deux critères impératifs pour de telles mesures ([2]) : reproductibilité cinétique des effets thermiques obtenus lors des mélanges et lors des étalonnages électriques, reproductibilité géométrique de l'appareillage entre le début et la fin du mélange.

Le nitrate de sodium liquide se trouve en équilibre thermique au fond de la cellule calorimétrique dans un petit tube T en « pyrex »; le mélange est

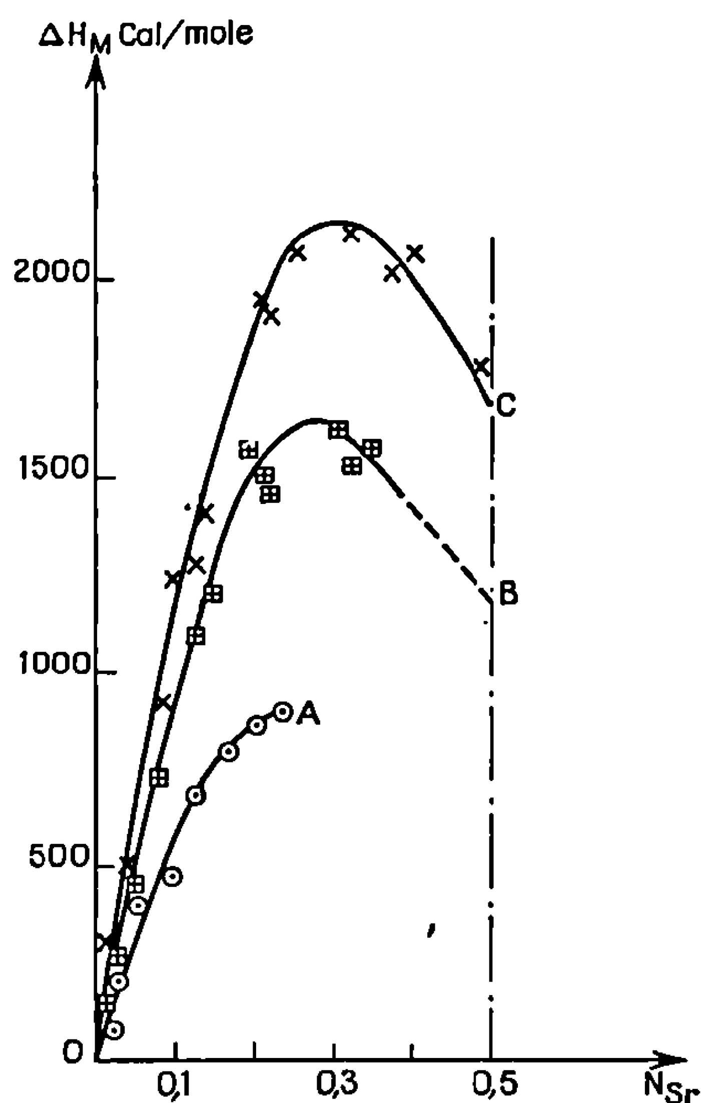


Fig. 2.

produit lors du bris d'une ampoule A en « pyrex » très fragile contenant le nitrate de strontium solide en équilibre dans la cellule calorimétrique; la résistance R en contact avec le petit tube T permet un étalonnage électrique avant ou après chaque expérience et la forme des deux thermogrammes obtenus doit être aussi semblable que possible. Nous avons vérifié par une série « d'effets à blanc » que les phénomènes thermiques enregistrés lors d'une mesure étaient dus uniquement à l'effet de mélange.

Résultats. — Tous les thermogrammes de mélange obtenus au cours de cette étude sont endothermiques.

Les trois courbes (*fig.* 2), A pour 326°C, B pour 410°C et C pour 500°C ont une allure parabolique. On trouve, en kilocalories par mole :

$$\Delta H'_{500} = 14,5\ N_{Sr} - 25 N^2_{Sr},$$
$$\Delta H'_{410} = 11,5\ N_{Sr} - 21,2 N^2_{Sr},$$
$$\Delta H'_{326} = 7,83\ N_{Sr} - 17 N^2_{Sr}.$$

Les trois graphes passent correctement par les points expérimentaux, dans l'intervalle de mesure N_{Sr} de 0,02 à 0,40.

Si on extrapole jusqu'à $N_{Sr} = 1$, on obtient la chaleur de fusion du nitrate de strontium aux trois températures ci-dessus :

$$L'_{500} = 10,5,$$
$$L'_{410} = 9,7,$$
$$L'_{326} = 9,17.$$

Ces trois résultats correspondent à une différence des chaleurs spécifiques du liquide et du solide de

$$C_l - C_s = 7,5 \text{ cal/mole/deg.}$$

Kleppa (3) donne, grâce à une large extrapolation,

$$L_{450} = 10,65 \text{ kcal/mole.}$$

Les chaleurs de formation du mélange des deux sels liquides sont respectivement, en kilocalories par mole, les paraboles,

$$\Delta H_{500} = 25 \; N_{Sr} N_{Na},$$
$$\Delta H_{410} = 21,2 \; N_{Sr} N_{Na},$$
$$\Delta H_{326} = 17 \; N_{Sr} N_{Na}.$$

Ce sont des expressions caractéristiques des « solutions simples » dans la terminologie de Guggenheim.

Pour $N_{Sr} = N_{Na} = 0,5$ les enthalpies de formation des mélanges atteignent des valeurs élevées qui sont 6,25, 5,3 et 4,25 kcal/mole.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) C. Sinistri et P. Franzoni, *Ricerca Scient.*, Re (ii) A_3, 1963, p. 449.
(2) J. P. Bros, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1966, p. 2582.
(3) O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, U.S.A., 66, n° 9, 1962, p. 1668-1671.

(Laboratoire de Thermodynamique des Sels fondus, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, 13-Marseille, Bouches-du-Rhône.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *L'asymétrie du glissement sur les plans* { 112 } *de monocristaux de fer-silicium*. Note (*) de MM. **François Leroy** et **Jean-Michel Duranseaud**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les plans de glissement de type { 112 } des métaux cubiques centrés n'étant pas plans de symétrie du réseau, il semble nécessaire de distinguer deux scissions critiques de glissement selon le sens de la cission par rapport au réseau. L'existence de deux scissions a jusqu'à présent été confirmée presque exclusivement par des essais mécaniques uniaxiaux, sans que l'effet possible des contraintes normales au plan de glissement ait toujours été considéré. Une méthode par essai de cisaillement pur est proposée. Appliquée à des cristaux de fer-silicium, elle permet de mesurer un taux d'asymétrie.

Lorsqu'un monocristal, soumis à un état contraint, se déforme par glissement sur des plans cristallographiques qui ne sont pas plans de symétrie du réseau, le sens du cisaillement appliqué selon la direction de glissement peut ne pas être indifférent. Une asymétrie a pu être mise en évidence maintes fois sur des métaux cubiques centrés, cisaillés selon la direction dense $\langle 111 \rangle$ des plans { 112 } [(1) à (4)]. Ces plans { 112 } étant également plans de macles, il est commode de caractériser les deux sens du glissement possible sur ces plans en parlant, soit du glissement dans le sens du maclage possible, soit du glissement dans le sens opposé.

Soient le plan (G'), perpendiculaire au plan de glissement selon la direction de glissement (*fig.* 1), [N] un demi-axe normal au plan de glissement, [G] le demi-axe selon la direction de glissement, de même sens que la scission τ relative au plan de demi-normale [N]. Le maclage sera possible si $\vec{\delta}.\vec{G} = \sqrt{3}/3$, impossible si $\vec{\delta}.\vec{G} = -\sqrt{3}/3$.

L'étude de l'asymétrie du glissement est la plupart du temps effectuée par essai mécanique uniaxial (traction ou compression). Si les plans { 112 } et { 011 } sont les seuls plans de glissement, on peut diviser en trois domaines le triangle stéréographique (*fig.* 2) sur lequel on porte les projections de l'axe de sollicitation. On peut montrer que dans le domaine A, le glissement sur un plan { 112 } a le sens du maclage, contrairement au domaine C. Ainsi avec des éprouvettes telles que leur axe appartient au domaine A ou C, on peut mettre en évidence l'asymétrie du glissement. Mais on sait que les scissions critiques des métaux cubiques centrés sont rarement indépendantes de l'orientation. Parfois, ces variations peuvent être suivies en fonction des contraintes normales σ_n aux plans de glissement [(5), (6), (7)]. On peut alors mettre en évidence l'asymétrie ou bien en suivant simultanément l'effet des contraintes σ_n, ou bien en choisissant deux orien-

tations particulières de l'axe de traction de telle manière que les plans de glissement soient soumis à un même état contraint ([8]).

L'essai de cisaillement pur permet une mesure plus satisfaisante des deux scissions critiques respectives, le plan cisaillé dans chaque sens étant

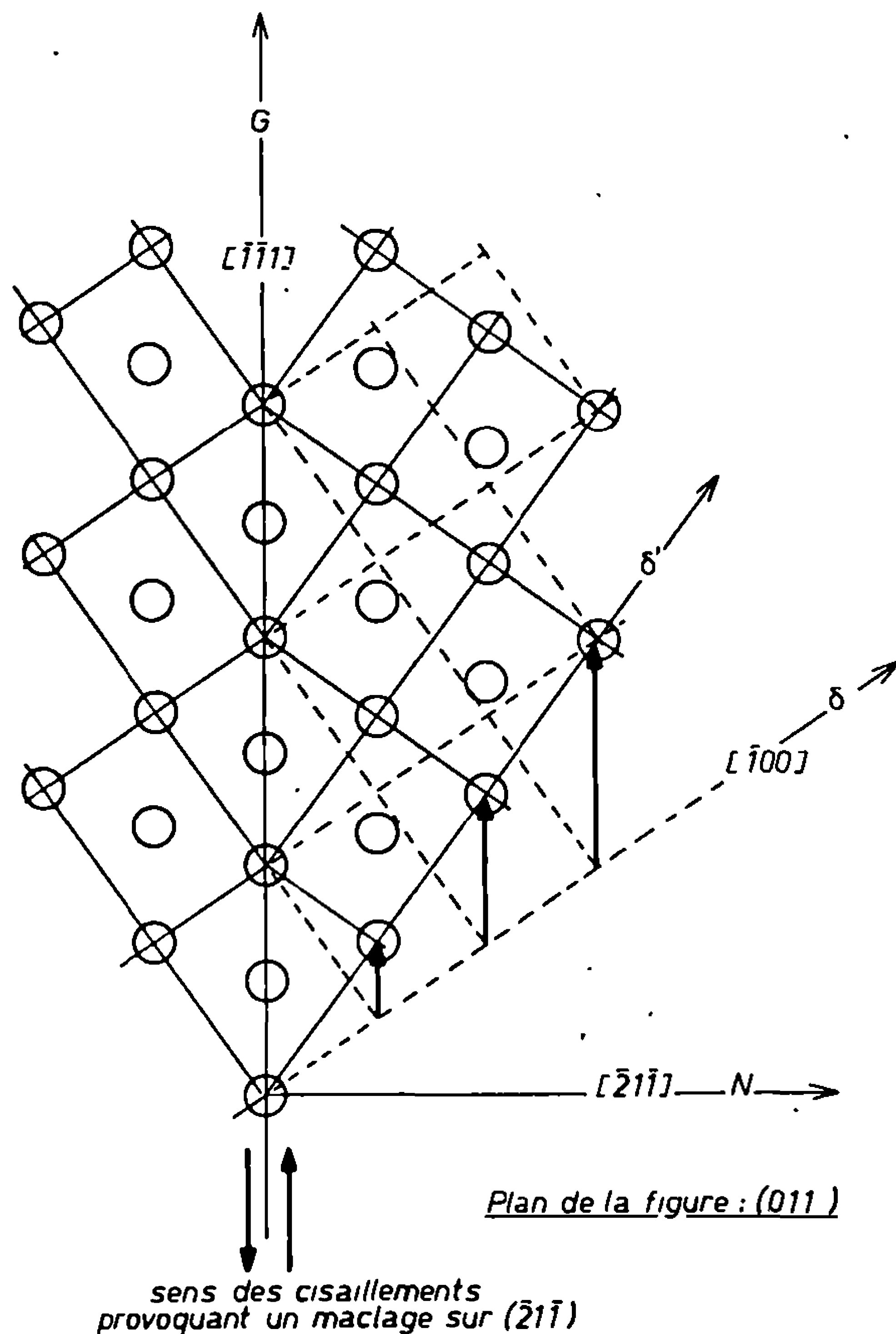


Fig. 1.

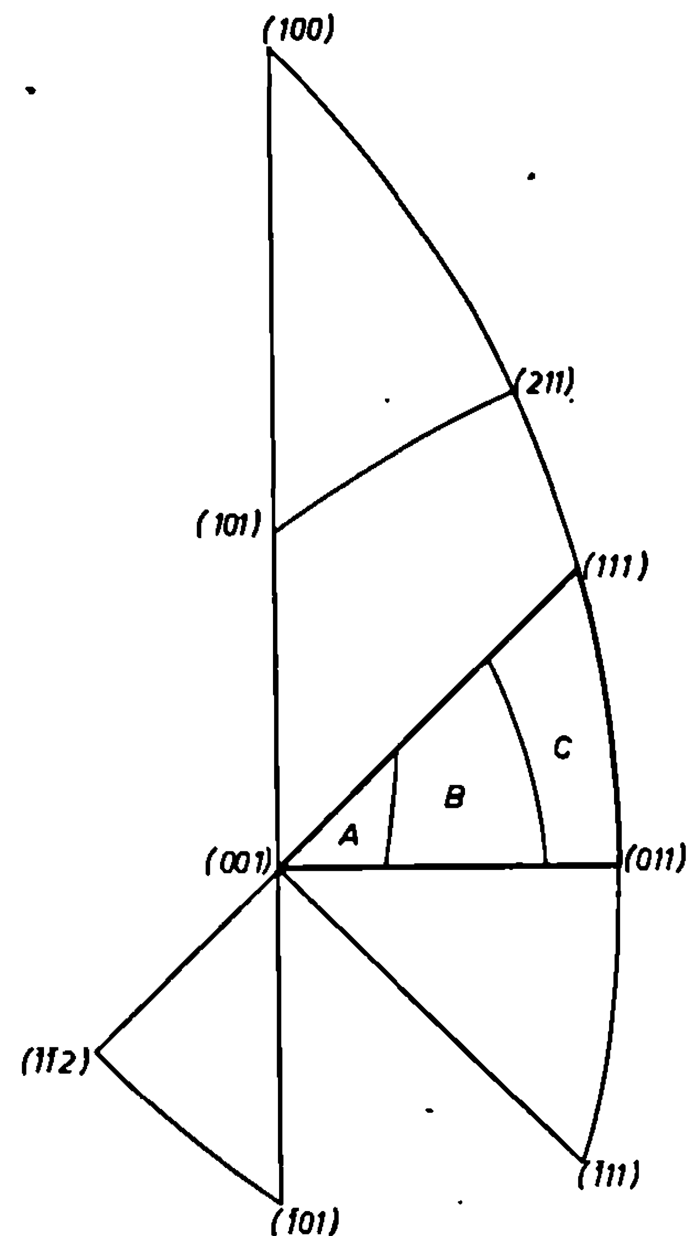


Fig. 2.

Fig. 1. — Distribution des atomes dans le plan perpendiculaire au plan de glissement [$\bar{2}1\bar{1}$] selon la direction de glissement [$\bar{1}\bar{1}1$].

Fig. 2. — Types des plans de glissement dans un essai de traction selon l'orientation de l'axe de sollicitation, lorsque les seuls plans de glissement sont du type { 011 } ou { 112 }. Domaine A : [G] = [111], [N] = [$\bar{1}\bar{1}2$], [δ] = [001]. Domaine B : [G] = [$\bar{1}11$], (N) = (101). Domaine C : [G] = [$\bar{1}11$], (N) = (211), [δ] = [100].

rigoureusement soumis à un même état contraint. Nous présentons ici la méthode employée pour réaliser cet essai, appliquée à des cristaux de fer-silicium. Afin que le plan cisaillé soit le moins possible soumis à un moment de flexion, nous réalisons deux cisaillements symétriques avec un dispositif d'essai déjà décrit par ailleurs ([5]). Les cisaillements s'effec-

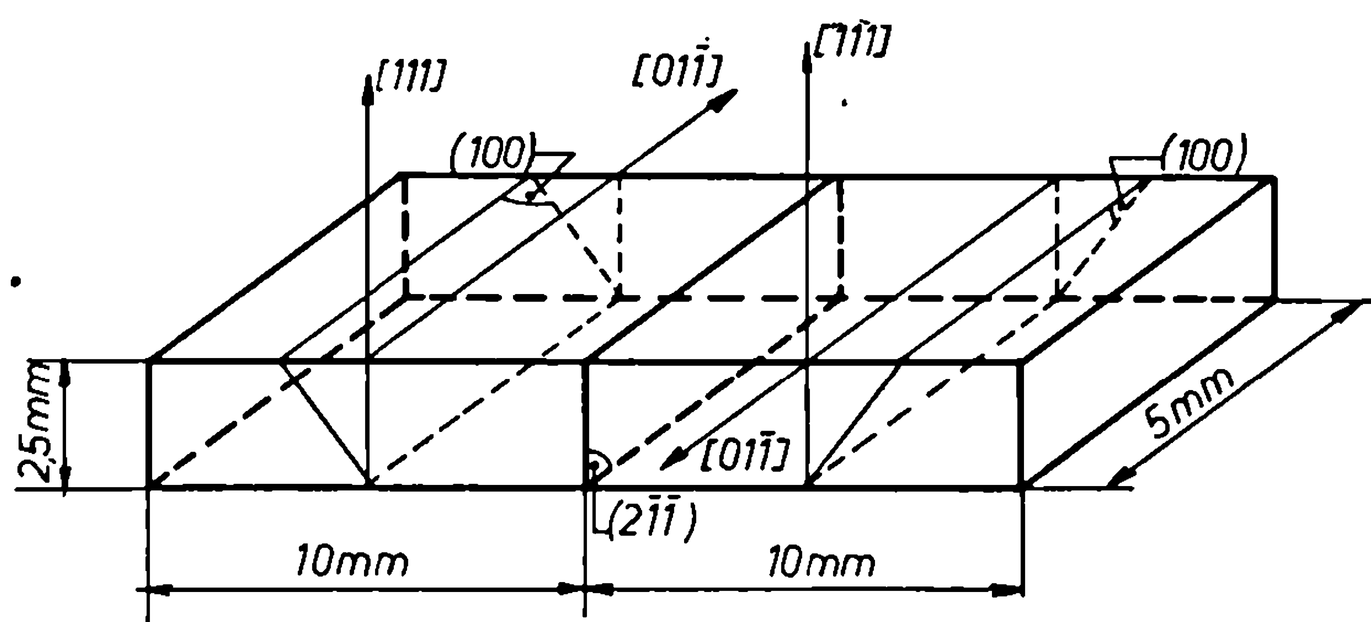


Fig. 3. — Éprouvette bicristalline de cisaillement.

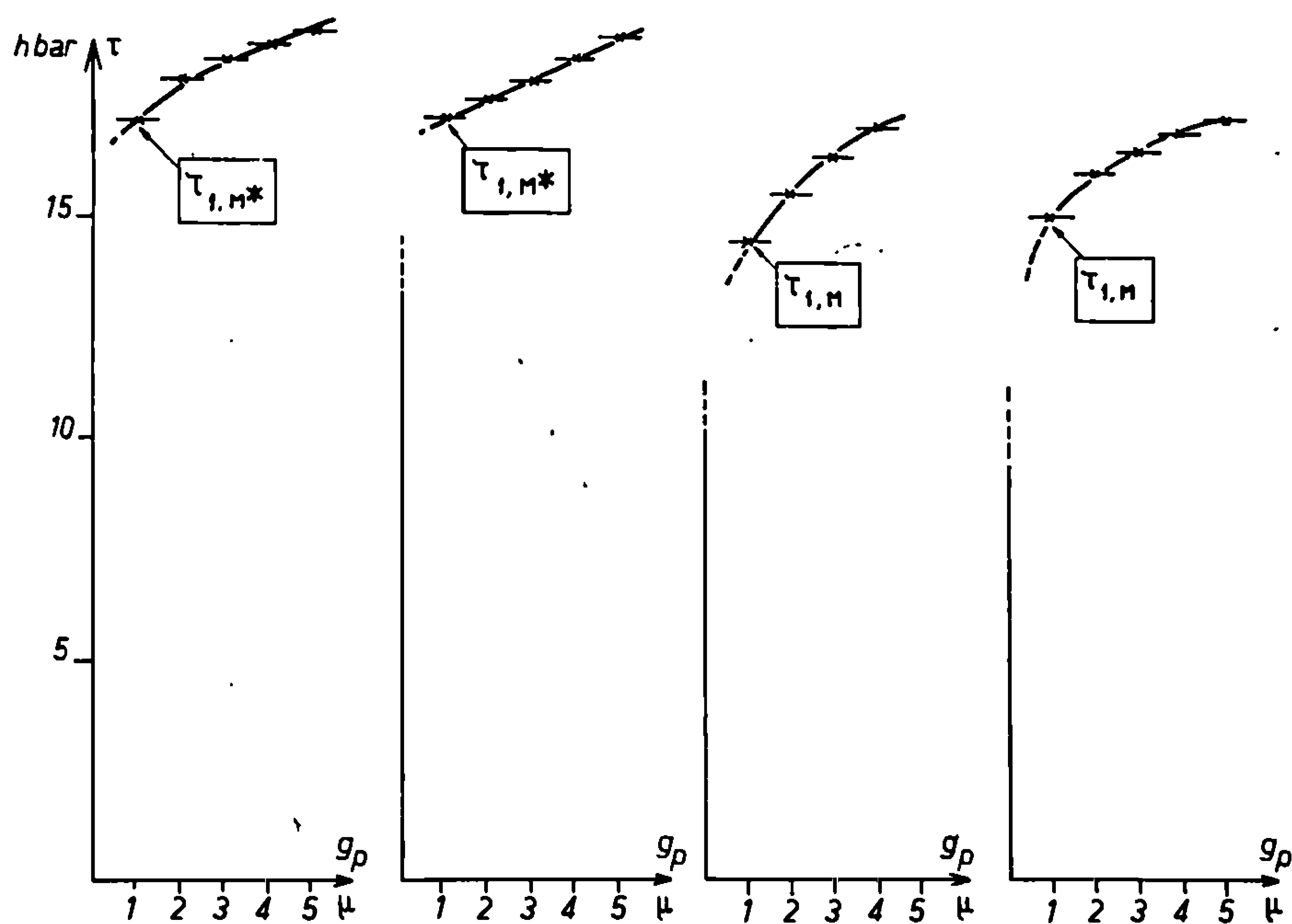


Fig. 4. — Courbes d'essai de cisaillement sur un alliage fer-silicium (4 %). Les deux courbes de droite correspondent au glissement dans le sens du maclage possible; les courbes de gauche, au glissement dans le sens opposé à celui du maclage.

tuant simultanément dans deux plans, l'éprouvette est constituée de deux monocristaux symétriques (*fig.* 3). Les glissements sont mesurés à 0,5 μ près et les cissions à 0,1 hbar près. A partir des courbes expérimentales, on peut déterminer les scissions τ_j qui correspondent à un glissement plastique g_p de j μ.

Quatre courbes $\tau = \tau(g_p)$ sont portées sur la figure 4.

Les scissions qui correspondent à un glissement de 1 μ sont prises comme scissions critiques conventionnelles.

$\tau_{1,M} = 15{,}0 \pm 0{,}5$ hbar dans le sens du maclage possible

$\tau_{1,M^*} = 17{,}2 \pm 0{,}5$ hbar dans le sens opposé du maclage possible.

On peut définir sans ambiguïté un taux d'asymétrie

$$\alpha_0 = 100\left(\frac{\tau_{0,M^*}}{\tau_{0,M}} - 1\right)$$

et déterminer un taux d'asymétrie conventionnelle α_1. L'ordre de grandeur de α_1 est très peu supérieur à celui mesuré par T. Taoka [8] sur des cristaux de fer-silicium, par essai de traction de telle manière que $\sigma_n/\tau = 1$.

Ainsi, lorsque l'on veut, non seulement mettre en évidence l'asymétrie mais encore en donner une mesure, il faut imposer un même état contraint sur le plan de glissement, la seule contrainte de cisaillement étant inversée. L'essai de cisaillement permet d'effectuer simplement cette mesure.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) P. J. SHERWOOD, F. GUIU, H. C. KIM et P. L. PRATT, *Can. J. Phys.*, 45, 1967, p. 1075.
(2) F. GUIU, *Scripta Met.*, 3, 1969, p. 449.
(3) F. GUIU et P. L. PRATT, *Phys. Stat. Sol.*, 15, 1966, p. 539.
(4) A. S. ARGON et S. R. MALOOF, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 1449.
(5) J. M. DURANSEAUD, F. LEROY et C. GOUX, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1763.
(6) F. LEROY, J. M. DURANSEAUD et C. GOUX, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1582.
(7) R. B. ROY, *Scripta Met.*, 3, 1969, p. 721.
(8) T. TAOKA, S. TAKEUCHI et F. FURUBAYASHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 1964, p. 701.

*(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination des coefficients d'hétérodiffusion en volume et aux joints de grains de l'argent dans le cuivre pur et influence des éléments d'addition : chrome, tellure, titane et zirconium, sur ces coefficients.* Note (*) de MM. **Gérard Barreau**, **Gérard Brunel**, **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

A l'aide du radiotraceur argent 110 nous avons étudié l'hétérodiffusion, à dilution infinie, de l'argent dans le cuivre O. F. H. C. Cette étude a été effectuée à des températures comprises entre 400 et 1050°C. Ce large domaine de températures nous a permis de déterminer les coefficients de diffusion en volume et intergranulaire. Nous avons également précisé l'influence des additions chrome, tellure, titane et zirconium sur les valeurs de ces différents coefficients. Le cuivre O. F. H. C. et les alliages cuivreux étudiés avaient la composition chimique suivante : Cu O. F. H. C. : $P < 3.10^{-6}$, $S < 40.10^{-6}$, $Zn < 3.10^{-6}$, $Mg < 1.10^{-6}$, $Pb < 10.10^{-6}$. Alliages cuivreux (% pondéraux) : Cu + 0,8 % Cr, Cu + 0,6 % Te, Cu + 0,1 % Ti et Cu + 0,12 % Zr.

Nous avons déterminé :

— d'une part, les coefficients de diffusion en volume D_v de ^{110}Ag d'abord dans des monocristaux et des polycristaux de cuivre O. F. H. C., ensuite dans les différents alliages précités;

— d'autre part, les valeurs des produits $D_j\delta$ (D_j, coefficient de diffusion intergranulaire; δ, épaisseur moyenne du joint) à partir de polycristaux du même métal et des alliages considérés (taille moyenne des grains : $\geq 250\ \mu$).

Après dépôt électrolytique d'argent (^{110}Ag), les échantillons ont été scellés sous vide dans des ampoules de quartz, puis recuits à différentes températures pendant des temps déterminés. Les courbes activité résiduelle-pénétration, obtenues par spectrométrie γ, ont été dépouillées par la méthode de Gruzin généralisée (1), en tenant compte de la faible valeur du coefficient d'absorption ($\mu = 0,3\ cm^{-1}$) du rayonnement émis par ^{110}Ag [(2), (3), (4)].

— Les valeurs des coefficients D_v de l'argent dans le cuivre pur ont été portées en fonction de 1/T°K sur la figure 1. Ces résultats, exploités par la méthode des moindres carrés, conduisent à l'équation

$$D_v\,(cm^2.s^{-1}) = 0,61\ \exp\left(\frac{46\,500}{RT}\right).$$

Les constantes $D_0 = 0,61\ cm^2.s^{-1}$ et $Q = 46,5$ kcal/at-g sont en accord avec les valeurs publiées par d'autres auteurs [(5), (6)] et les complètent dans le domaine des basses températures ($T < 700°C$); par ailleurs, il y a bon accord entre la valeur de Q et celle calculée théoriquement à partir de la théorie de Le Claire (7). Sur cette même figure certaines valeurs de D_v

déterminées sur polycristaux (*) sont légèrement plus grandes que celles obtenues sur monocristaux. Ces valeurs élevées n'ont pas été retenues pour la détermination de Q, car une contribution non négligeable de la diffusion intergranulaire a été observée sur les échantillons correspondants : ce phénomène entraîne l'augmentation des valeurs de D_v.

Nous avons porté, sur la figure 2, les valeurs de D_v obtenues dans le cas des alliages cuivreux : la comparaison de ces valeurs à celles obtenues

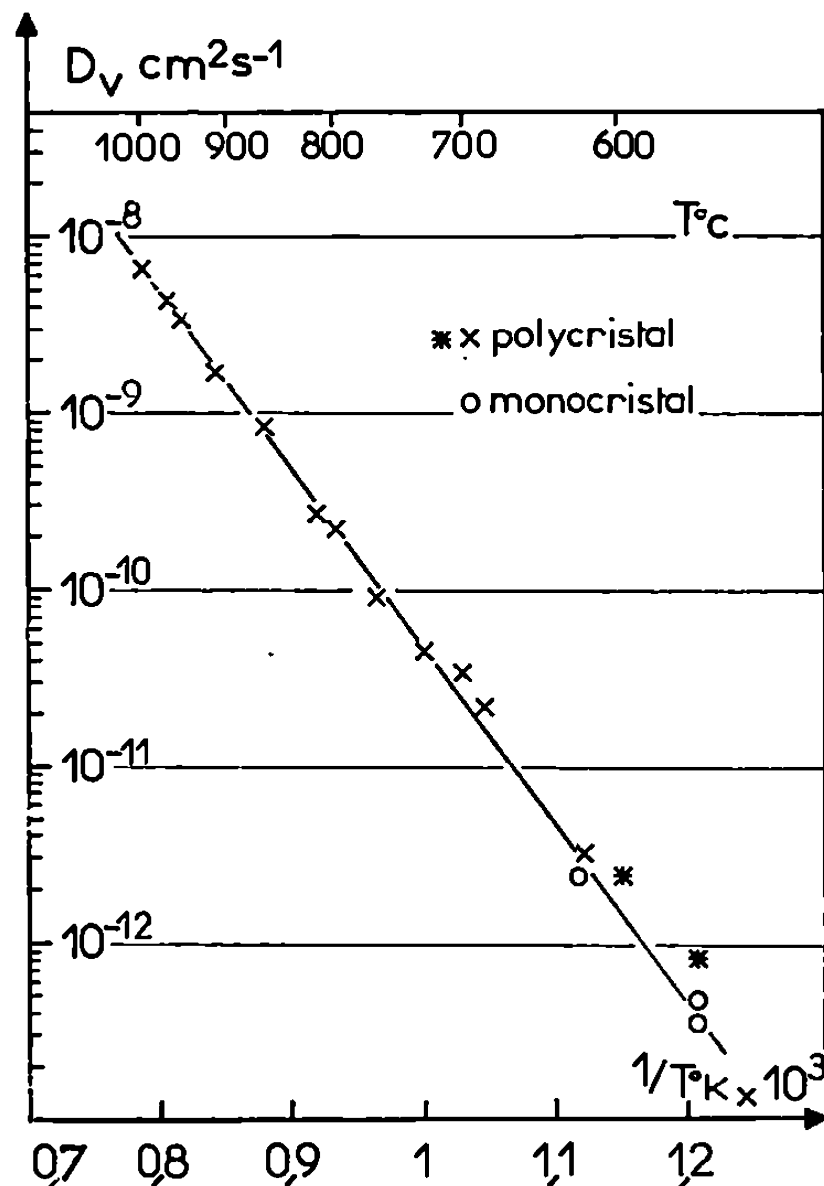


Fig. 1.

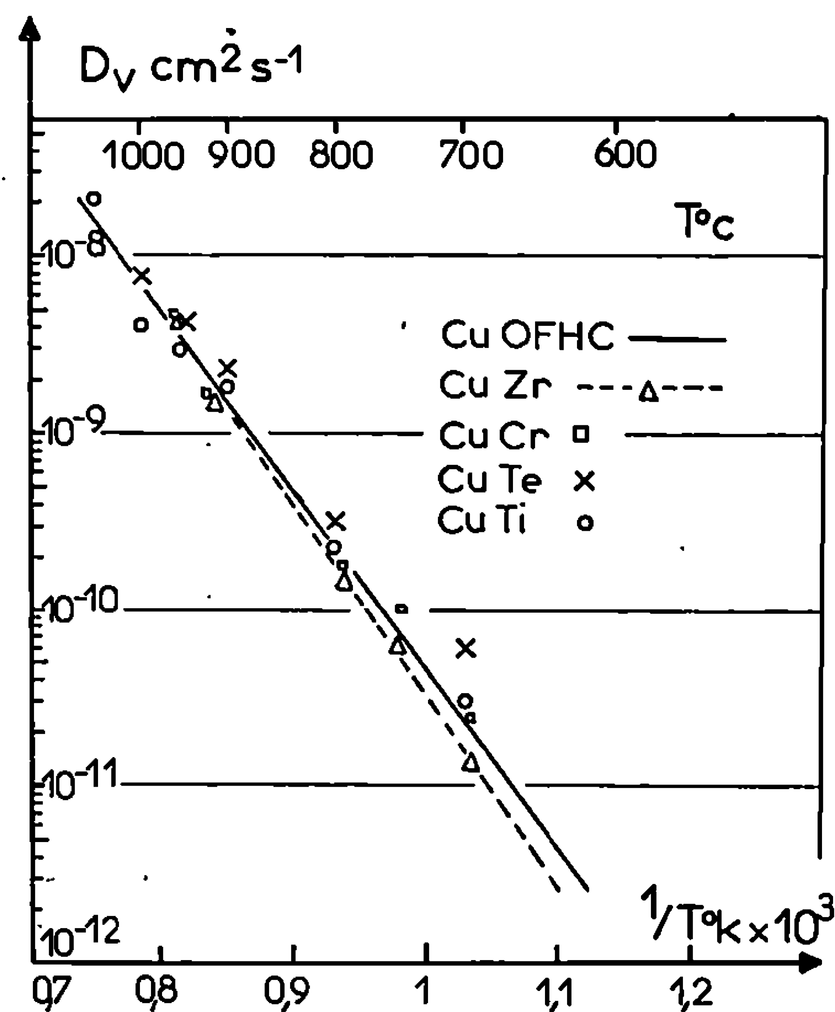


Fig. 2.

avec le cuivre O. F. H. C. montre que les additions de chrome et de titane (du moins pour les teneurs considérées) n'exercent pas d'influence notable, tandis que celle du tellure semble augmenter les valeurs des coefficients D_v. Cependant il faut noter que la taille moyenne des grains de l'alliage Cu-0,6 % Te était de 100 μ, la présence de joints de grains plus nombreux pouvant conduire à des valeurs de D_v apparentes plus élevées. Enfin l'addition de zirconium conduit à des coefficients D_v sensiblement inférieurs et à une valeur de Q plus élevée (51 kcal/at-g).

Sur la figure 3 sont reportées, en fonction de 1/T, les valeurs des produits $D_j \delta$ caractérisant l'hétérodiffusion intergranulaire dans le cuivre O. F. H. C. (taille des grains : $\geq$ 250 μ); ces valeurs ont été calculées en employant successivement la méthode de Fisher [8] et celle de Suzuoka [9]. Cette dernière méthode, plus rigoureuse du point de vue mathématique a permis de déterminer la relation suivante :

$$D_j \delta\,(\text{cm}^3.\text{s}^{-1}) = 2,3.10^{-9} \exp\left(-\frac{18\,000}{RT}\right) \qquad \text{(méthode de Suzuoka).}$$

La méthode de Fisher conduisait à

$$D_j\,\delta\,(\mathrm{cm^3.s^{-1}}) = 7,10.10^{-10}\exp\left(-\frac{18\,000}{RT}\right) \quad \text{(méthode de Fisher).}$$

Ce résultat constitue à notre connaissance, la première détermination précise des constantes de la diffusion intergranulaire de l'argent dans le cuivre pur.

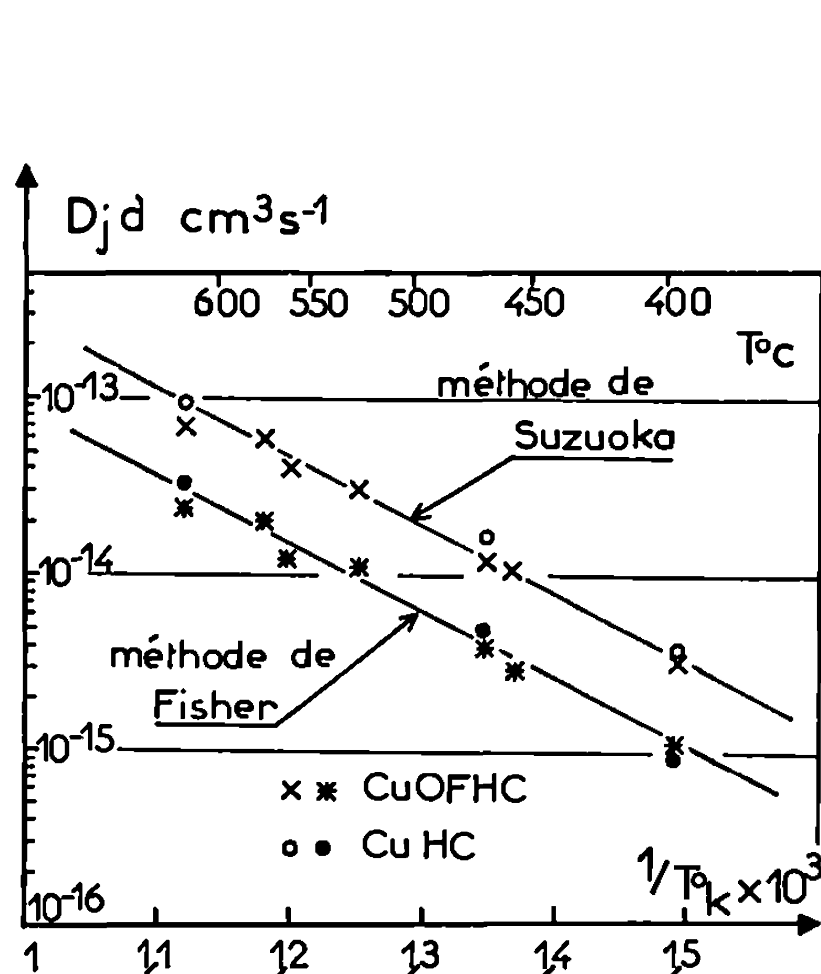


Fig. 3.

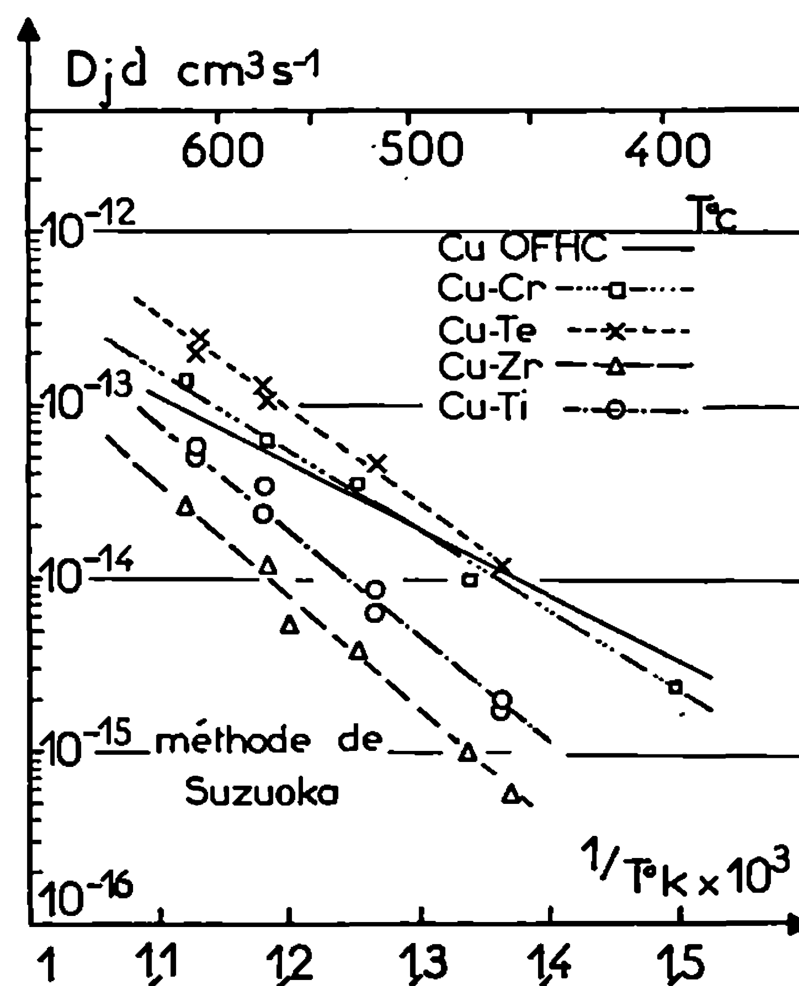


Fig. 4.

Enfin, sur la figure 4, nous avons comparé les valeurs de $D_j\delta$ obtenues respectivement dans le cas du cuivre pur O. F. H. C. et dans celui des alliages cuivreux. L'addition de chrome n'a qu'une très faible influence sur les valeurs de $D_j\delta$; par contre, celle de tellure augmente ce paramètre et celles de titane et de zirconium le diminuent. Quant aux énergies d'activation (Q_j) de la diffusion intergranulaire de l'argent* dans les alliages cuivreux, seules les additions de tellure, titane et zirconium augmentent sensiblement d'une même quantité la valeur de Q_j observée avec le cuivre pur, comme le montrent les relations suivantes :

$$D_j\,\delta\,(\mathrm{cm^2.s^{-1}}) = 1,10.10^{-6}\exp\left(-\frac{27\,000}{RT}\right) \quad \text{(Cu-Te),}$$

$$D_j\,\delta\,(\mathrm{cm^2.s^{-1}}) = 1,30.10^{-6}\exp\left(-\frac{29\,000}{RT}\right) \quad \text{(Cu-Ti),}$$

$$D_j\,\delta\,(\mathrm{cm^2.s^{-1}}) = 9,60.10^{-7}\exp\left(-\frac{31\,000}{RT}\right) \quad \text{(Cu-Zr).}$$

En résumé, ces essais confirment l'influence que peuvent exercer certaines additions sur les paramètres de l'hétérodiffusion, en particulier intergranulaire; ils révèlent par ailleurs que si leur effet est généralement

accélérateur, ce qui a été souvent observé dans des études antérieures [(1), (10)], il peut cependant se traduire dans certains cas (titane, zirconium) par une diminution assez notable (facteur maximal de l'ordre de 4) des coefficients $D_j \delta$.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) P. L. GRUZIN, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 88, 1952, p. 289.
(2) P. GUIRALDENQ, *Thèse*, Paris, 1964.
(3) Y. ADDA et J. PHILIBERT, *La diffusion dans les solides*, 1, P. U. F., p. 265.
(4) C. LEYMONIE, *Les traceurs radioactifs*.
(5) C. T. TOMIZOKA, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2, n° 3, 1957, p. 123.
(6) C. R. TOMIZOKA et D. LAZARUS, *Sol. Stat. Phys. Acad. Press*, 10, 1960, p. 117.
(7) LE CLAIRE, *Phil. Mag.*, 10, 1964, p. 641.
(8) J. C. FISHER, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 74.
(9) T. SUZUOKA, *Trans. Jap. Inst. Metal.*, 2, 1961, p. 25.
(10) P. GUIRALDENQ et P. LACOMBE, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 51.

(Centre de Recherches métallurgiques
de l'École des Mines de Paris,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75-*Paris*, 6e.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Étude du système argent-calcium par analyse thermique différentielle dans la partie riche en calcium.* Note (*) de MM. **Bernard Pascal, Marcel Caillet** et **Michel Allibert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude par analyse thermique différentielle du système argent-calcium a été effectuée dans le domaine riche en calcium ($1 > x_{Ca} > 0{,}5$) où 18 compositions ont été étudiées. L'examen aux rayons X a permis d'identifier les phases solides précipitées comme étant les composés intermétalliques AgCa, Ag_3Ca_5 et $AgCa_3$.

L'analyse thermique des matériaux volatils est de réalisation délicate. Pour cette raison les diagrammes de phases binaires comportant un élément dont la tension de vapeur est relativement grande sont en général assez mal connus. Ainsi, le manque de précision concernant le système argent-

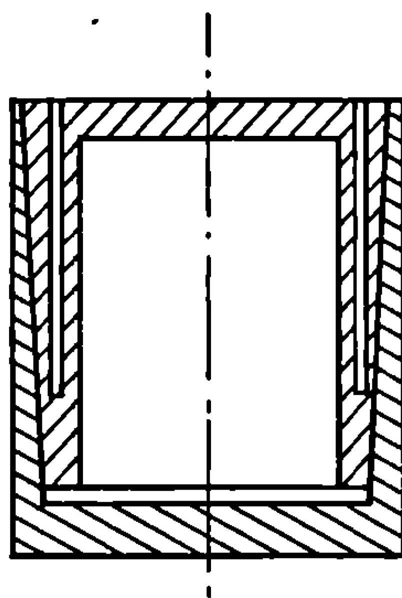


Fig. 1. — Le creuset.

calcium a motivé cette étude. A la méthode du creuset soudé, préconisée par A. D. Russell ([1]), nous avons préféré une mise en œuvre plus aisée. Le creuset est constitué de deux parties coniques de faible angle au sommet (*fig.* 1) qui sont emboîtées sous pression. En outre, ce creuset comporte quatre logements destinés aux fils de thermocouple.

L'absence de transformation structurale de l'acier réfractaire (NS 30-AFNOR Z 10 CNS 25-20) dans le domaine de température considéré ainsi que l'immiscibilité des éléments de l'alliage étudié avec cet acier, nous ont fait choisir ce matériau pour la confection des creusets. Le creuset est entouré par un bloc de molybdène servant de référence à trois thermocouples chromel-alumel montés en série. Cet ensemble est disposé dans un tube d'alumine supportant la résistance de chauffage. Une alimentation stabilisée délivre une puissance maximale de 2 500 W. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel préalablement étalonné avec les points fixes des métaux Al, Sn, Ag. Les alliages sont obtenus par fusion simultanée des éléments dans le creuset de mesure.

Un maintien à 1000°C d'une durée de 4 h est nécessaire à l'homogénéisation. Le calcium utilisé est de pureté nucléaire (5). En raison de la grande réactivité du calcium, les pesées, la fusion et l'analyse thermique ont été effectuées sous atmosphère contrôlée d'argon. L'analyse thermique de 18 alliages et leur étude radiocristallographique conduisent aux résultats présentés dans le tableau ainsi qu'au tracé du diagramme de phases (*fig.* 2).

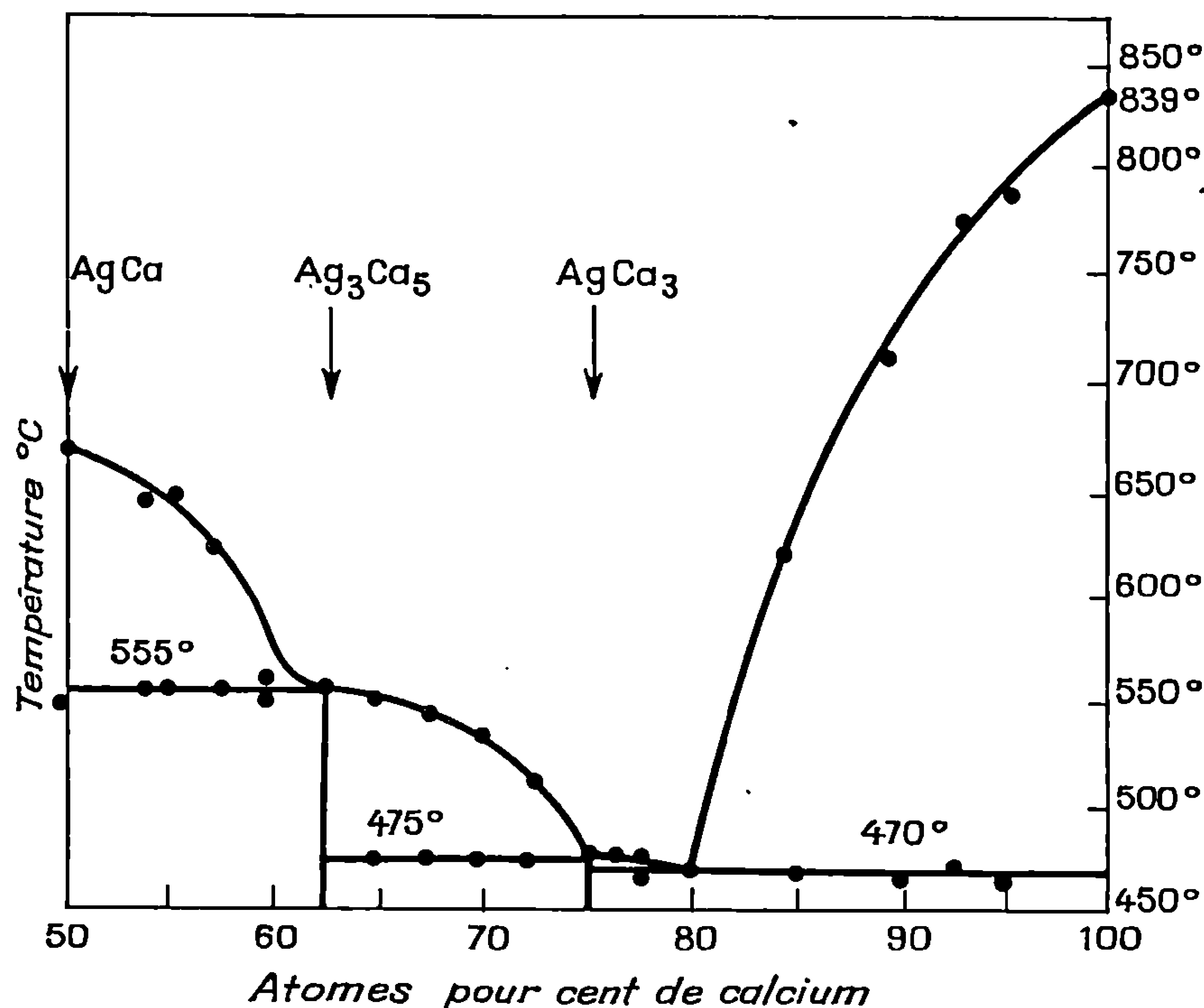


Fig. 2. — Le diagramme de phases AgCa-Ca.

Récemment W. A. Alexander (2) a publié un travail relatif au système AgCa qui diffère notablement de celui présenté par M. Hansen (3). Nos résultats ainsi que ceux d'Alexander mettent en évidence les composés Ag_3Ca_5 et $AgCa_3$ et infirment l'existence du composé $AgCa_2$ cité par N. Baar (4). Cependant nos résultats relatifs au liquidus n'ont pas permis de suivre les conclusions d'Alexander quant à l'existence d'un composé hypothétique au voisinage de 60 at. %.

Par ailleurs, Alexander note que ses résultats suggèrent entre le calcium pur et le composé Ag_3Ca_5 l'existence de deux eutectiques avec le composé $AgCa_3$ de fusion congruente. Étant donné la précision des résultats, tant en ce qui concerne les compositions que les températures, compte tenu des points du liquidus il nous paraît impossible de souscrire à une telle forme du diagramme dans le domaine de concentration $0{,}73 < x < 0{,}8$.

TABLEAU.

Résultats des analyses.

Composition de l'alliage.	Résultats A. T. D. Température liquidus.	Température solidus.	Résultats de diffraction X. Phases présentes.
0,499	665	547	AgCa + traces Ag_2Ca
0,54	645	555	AgCa + Ag_3Ca_5
0,55	648	555	AgCa + Ag_3Ca_5
0,576	620	554	AgCa + Ag_3Ca_5
0,6	560	549	AgCa + Ag_3Ca_5
0,624	–	555	Ag_3Ca_5
0,65	550	476	Ag_3Ca_5
0,674	540	475	Ag_3Ca_5 + $AgCa_3$
0,7	530	474	Ag_3Ca_5 + $AgCa_3$
0,725	508	473	$AgCa_3$ + Ag_3Ca_5
0,75	–	474	$AgCa_3$
0,7625	–	474	$AgCa_3$
0,775	473	471	$AgCa_3$
0,8	–	470	$AgCa_3$
0,846	637	470	$AgCa_3$ + Ca
0,898	725	466	$AgCa_3$ + Ca
0,924	774	474	$AgCa_3$ + Ca
0,95	790	465	$AgCa_3$ + Ca
1	839	–	Ca

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) A. D. RUSSELL, *J. Sci. Instrum.*, 44, 1967, p. 399-400.
(2) W. A. ALEXANDER, *Can. J. Chem.*, 47, n° 4, 1969, p. 611-614.
(3) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of binary Alloys*, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1958, 2e éd., p. 11-13.
(4) N. BAAR, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 70, 1911, p. 383-392.
(5) Calcium « NN » de la Société Électrométallurgique du Planet-Wattohm.

(*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C.N.R.S., E.N.S.E.E.G., 18, rue Hoche, 38-Grenoble, Isère.*)

MÉTALLURGIE — *Interprétation de l'accroissement du pouvoir de refroidissement de l'eau par dissolution de soude ou d'un chlorure alcalin.* Note (*) de MM. **François Moreaux** et **Gérard Beck**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'accélération du refroidissement de trempe due à la présence de l'un de ces solutés dans l'eau s'explique, d'une part, par l'élévation de la température de transition entre la caléfaction et l'ébullition nucléée (1), d'autre part, par l'apparition du phénomène « d'ébullition larvée » (2) qui se substitue à la caléfaction. L'effet est d'autant plus important que le soluté est plus soluble.

Nous déterminons les températures T_l et T_s (1) qui encadrent le régime de transition entre la caléfaction et l'ébullition par la méthode différentielle (3) que l'un d'entre nous a déjà utilisée dans ce but (1). Nous utilisons, comme éprouvette, un cylindre de 16 mm de diamètre et de 48 mm de hauteur en nickel.

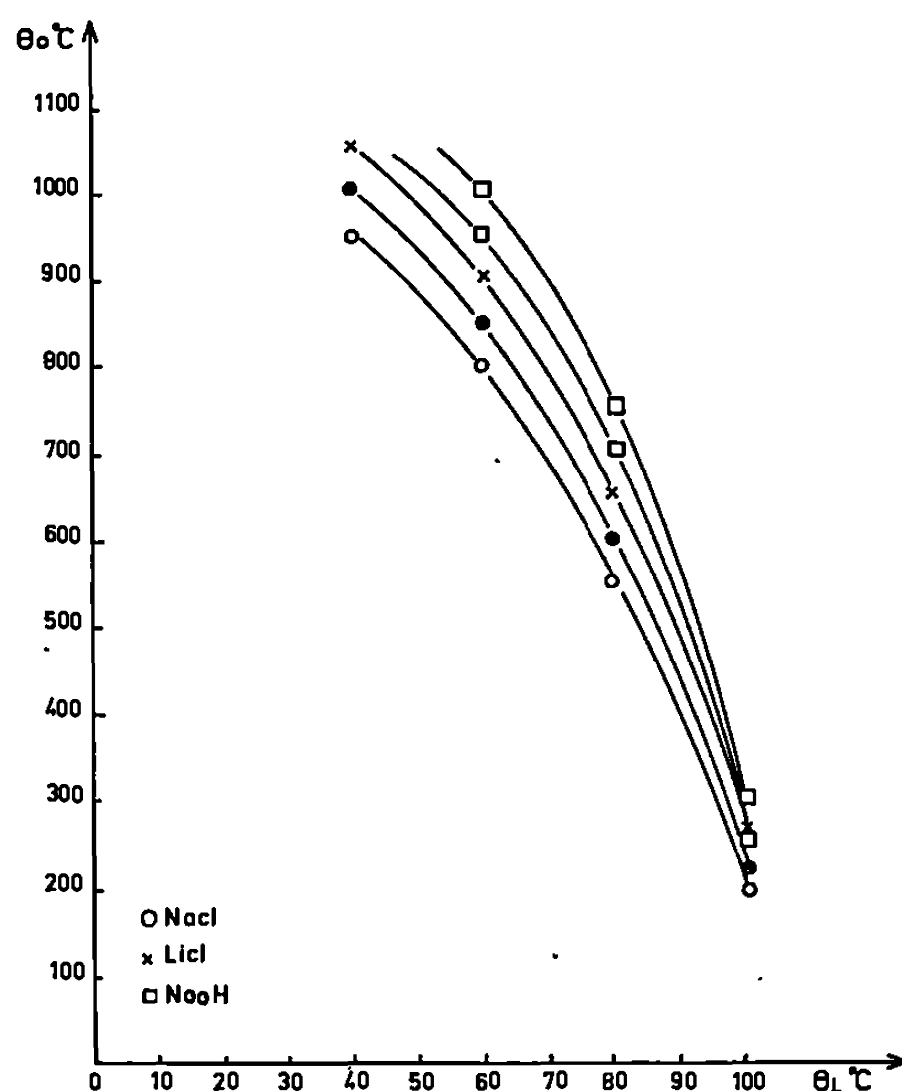


Fig. 1. — Courbes de variations des températures T_l et T_s en fonction de la température du liquide pour des solutions aqueuses à 10 % de NaCl, LiCl et NaOH.

La figure 1 représente les courbes de variations de T_l et T_s (1) en fonction de la températue du liquide pour des solutions aqueuses à 10 % en masse de NaOH, LiCl et NaCl. Ces courbes sont interrompues à 40°C par suite des faibles performances de notre four de chauffage avant trempe. Nous devons insister sur le fait que ces courbes ne sont valables que dans

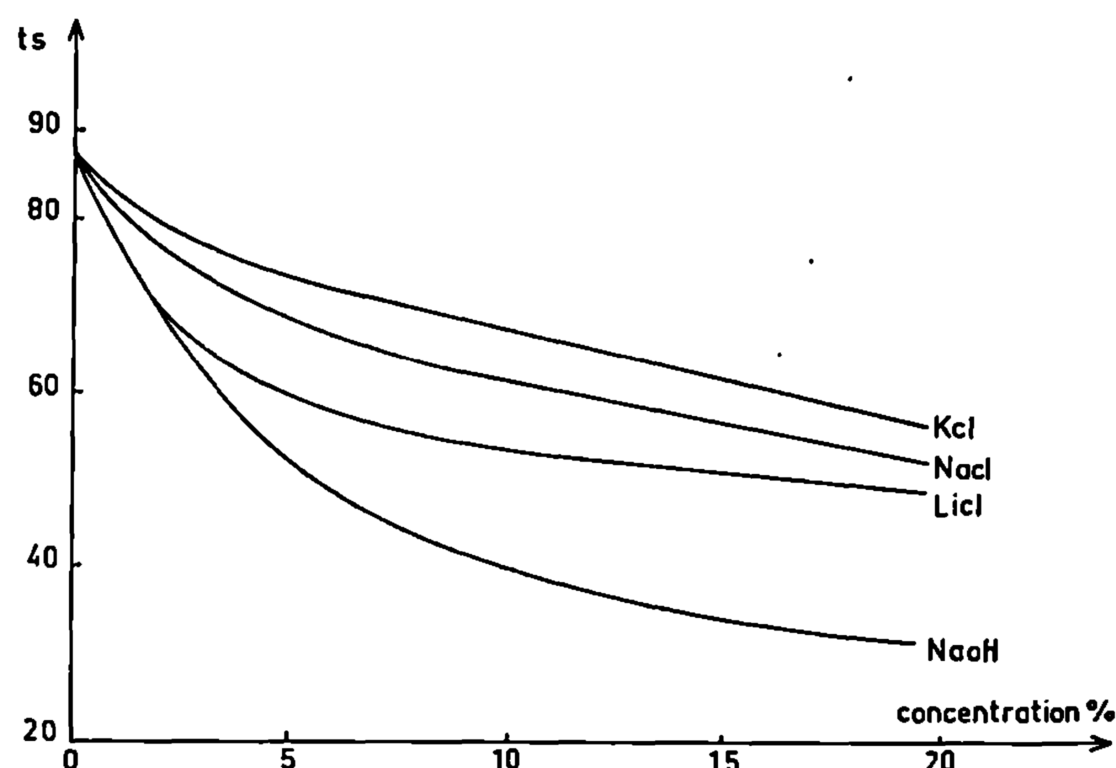


Fig. 2. — Variations, en fonction de la concentration en soluté, de la durée du régime de caléfaction au cours de la trempe, depuis $\theta_0 = 700°C$, dans une solution aqueuse portée à l'ébullition, d'une éprouvette cylindrique en nickel de 16 mm de diamètre et 48 mm de hauteur.

les conditions précises de leur détermination c'est-à-dire à l'instant du contact brusque où la température pariétale de l'éprouvette est encore uniforme et où la température du liquide ne s'est pas encore élevée.

Lorsqu'on trempe l'éprouvette dans une solution aqueuse maintenue à l'ébullition à partir de 700°C, température très supérieure à T_s [1], on observe successivement le régime de vaporisation en film, ou caléfaction et le régime d'ébullition nucléée. C'est dans ces conditions expérimentales que nous avons déterminé l'influence de la nature du soluté sur la loi de refroidissement de l'éprouvette. Nous avons choisi la concentration de 10 % pour faire cette comparaison. Le tableau ci-après donne nos résultats les plus significatifs.

Nature du soluté.......	NaOH.	LiCl.	NaCl.	KCl.
Solubilité en grammes dans 100 g d'eau à 20°C.............................	109	78,5	36	34
$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{max}$ (°C/s).........................	56	48,4	28,4	25,8
Température limite supérieure du régime d'ébullition larvée (°C)...............	446	400	337	318
Température limite inférieure du régime d'ébullition larvée (°C)...............	332	330	294	250

On voit que la vitesse maximale de refroidissement ainsi que les températures de transition caléfaction — ébullition larvée et ébullition larvée — ébullition nucléée sont d'autant plus élevées que la solubilité du soluté est plus grande.

La figure 2 montre que le régime de caléfaction est d'autant plus bref, que le soluté est plus soluble et que, pour un soluté donné, la concentration est plus élevée.

Il résulte des considérations précédentes que le pouvoir de refroidissement d'une solution est complètement défini à l'aide des paramètres suivants : coefficient h de passage de la chaleur pendant la caléfaction ; température de contact brusque ; températures de transition caléfaction — ébullition nucléée et, lorsque le domaine d'ébullition larvée [2] est appréciable, températures limites de ce domaine et coefficient h correspondant; vitesse maximale de refroidissement ou valeur maximale de h pendant l'ébullition nucléée. Un seul de ces paramètres est évidemment tout à fait insuffisant pour définir la loi de refroidissement de l'éprouvette.

En pratique, c'est le sel le plus soluble, pris à la concentration la plus élevée possible qui conduit à la trempe la plus efficace à condition, évidemment, que la solution soit à la température la plus basse possible.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

(1) G. Beck, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 793.

(2) F. Moreaux et G. Beck, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1207.

(3) G. Beck et R. Bigot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 619.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Modèles stéréoréguliers de molécules polyisopréniques.* Note (*) de M. CHRISTIAN PINAZZI et Mlle DANIÈLE REYX, présentée par M. Georges Champetier.

L'utilisation récente de nouveaux modèles polyisopréniques a permis de prévoir certaines modifications de ces polymères et de contribuer à la détermination des structures obtenues; l'étude des synthèses a permis d'obtenir des oligomères de 1.4-polyisoprènes correspondant à un degré de polymérisation défini de 2, 3 ou 4.
La présente Note décrit les premiers modèles stéréoréguliers obtenus par séparation des dioxolannes *cis* et *trans* correspondant à la méthyl-6 nonène-5 one-2 puis passage aux hydrocarbures *cis* (III *c*) et *trans* (III *t*). D'autre part, les isomères *cis-cis* (IV *c*) et *trans-trans* (IV *t*) du diméthyl-4.8 dodécadiène-4.8 ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse.

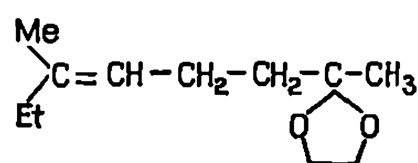
Les nouvelles molécules polyisopréniques comportant une, deux, trois, ou quatre unités monomères, obtenues par synthèse [1] ont permis l'étude des structures cyclopropaniques [2], gem-dihalocyclopropaniques [3] et autres [4], résultant de l'action des carbènes et d'autres réactifs sur les *cis* 1.4-polyisoprènes à haut poids moléculaire. Les modèles utilisés sont en fait des mélanges des isomères correspondants aux structures *cis* et *trans* des doubles liaisons carbone-carbone; ils ne représentent donc pas la stéréorégularité qui peut exister dans certains polymères ou copolymères de l'isoprène.

Nous avons limité l'étude des modèles stéréoréguliers à l'obtention des isomères *cis*, *trans*, *cis-cis* et *trans-trans* de molécules représentant une et deux unités monomères des 1.4-polyisoprènes. En conséquence nous avons tout d'abord cherché à utiliser, pour la réalisation de ces modèles, un certain nombre de méthodes de synthèse récemment publiées [[5] à [8]]. En fait, lorsque l'obtention de structures *cis-cis* ou *trans-trans* est recherchée avec des doubles liaisons trisubstituées présentant un enchaînement polyisoprénique, il est difficile d'obtenir des quantités notables de produits, ce qui est impératif pour l'utilisation ultérieure des molécules modèles.

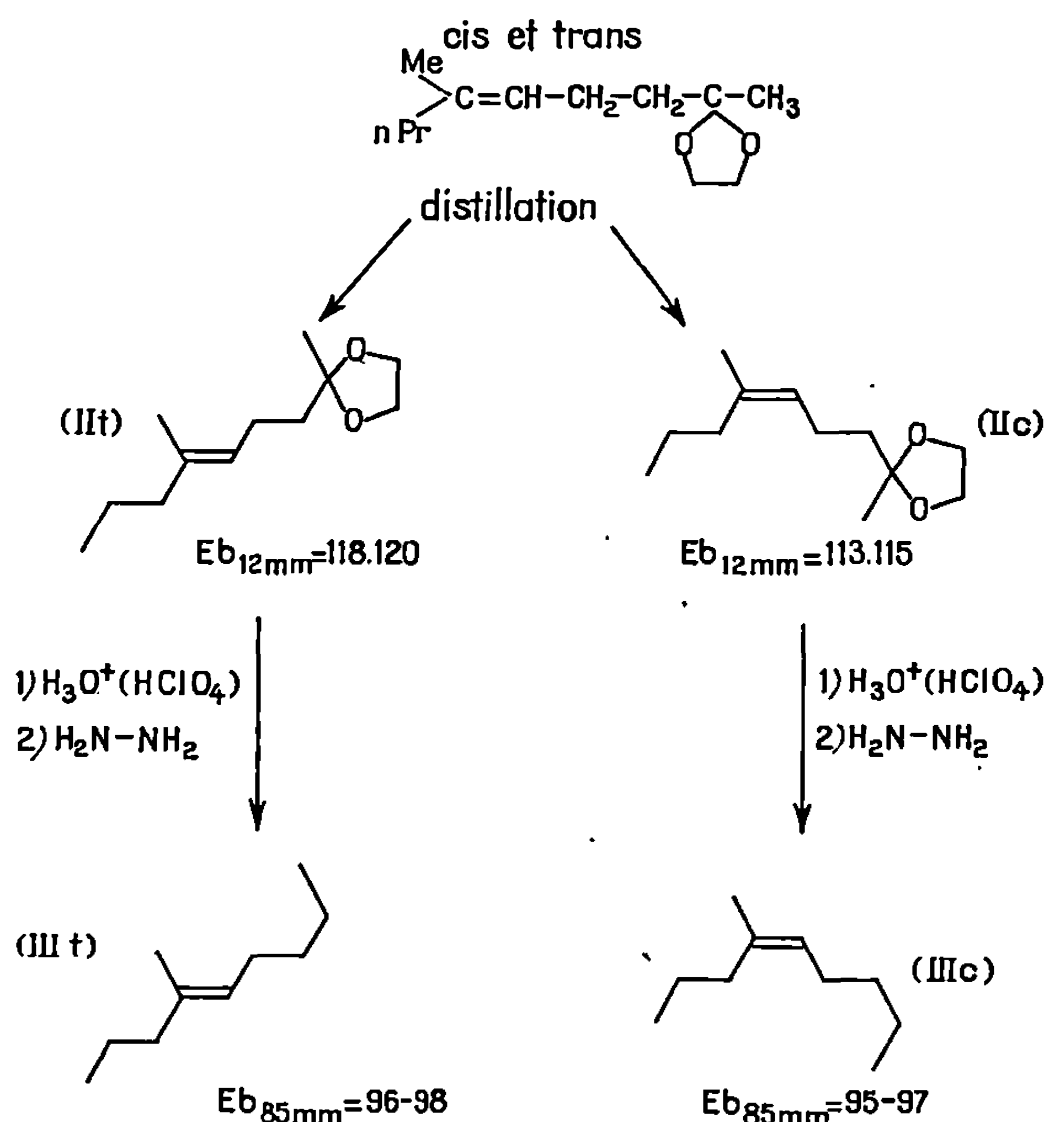
Tout en étudiant les synthèses [9], nous avons recherché d'autres méthodes basées sur le fractionnement utilisé conjointement à la synthèse. Ceci nous a permis d'isoler dans de meilleures conditions les *cis* (III *c*) et *trans* (III *t*) méthyl-4 nonène-4 et les *cis-cis* (IV *c*), et *trans-trans* (IV *t*), diméthyl-4.8 dodécadiène-4.8; réalisant à l'état de pureté quatre des six espèces chimiques correspondant aux modèles à 1 et 2 unités monomères, les isomères *cis-trans* et *trans-cis* ne présentant pas d'intérêt dans le cadre de notre étude.

En ce qui concerne les modèles *cis* et *trans* possédant une seule unité monomère, la séparation des alcènes de ce type en chromatographie en phase gazeuse semble difficile à réaliser sur le plan préparatif. Les synthèses totales ont été tentées [9], elles ne conduisent qu'à de faibles quantités de produits, nécessitent un grand nombre d'étapes, et présentent

en outre l'inconvénient de ne donner chacune que l'un des isomères. La séparation comme la synthèse étant difficile, nous avons utilisé une méthode mixte en nous basant sur le fait que les isomères *cis* et *trans* de dioxolannes, dérivés de cétones γ, δ-éthyléniques, présentent des différences de points d'ébullition plus marquées que les cétones ou les hydro-



isomères cis trans séparables (10)



Synthèse des méthyl-4 nonène-4 de structures *cis* et *trans*.

carbures correspondants; la séparation de dioxolannes de ce type a permis à Schulz et Sprung [10] de réaliser la synthèse de l'hormone juvénile des insectes (*cis* oxydo-10.11 diméthyl-3.11 éthyl-7 *trans-trans* tridécadiène-2.6 oate de méthyle). Le mélange des dioxolannes *cis* et *trans* dérivés de la méthyl-6 nonène-5 one-2 obtenue précédemment [1] a été fractionné par distillation sur une colonne à bande tournante de téflon de 50 cm [10]. Chacun des isomères *cis* (II *c*) et *trans* (II *t*) de ce composé a ainsi été isolé à l'état de pureté, lequel a été vérifié par chromatographie en phase gazeuse et par R. M. N. Les dioxolannes (II *c*) et (II *t*) conduisent facilement aux cétones (I *c*) et (I *t*) par hydrolyse en milieu perchlorique, puis aux hydrocarbures par réduction de Wolff Kishner modifiée par Huang Minlon [11]. Ces réactions s'effectuant sans isomérisation notable,

TABLEAU.

Déplacements chimiques en R.M.N. des principaux types de protons pour les 1.4-polyisoprènes et pour leurs modèles.

Molécules étudiées.	Type de protons. CH_3—C(—)=C< (méthyle)	CH_2—C(—)=C< (méthylène)
cis méthyl-4 nonène-4 (III *c*)	1,66	1,97 (multiplet)
cis-cis diméthyl-4.8 dodécadiène-4.8 (IV *c*)	1,66	2 et 2,06 (superposé)
cis-1.4 polyisoprène (haut poids moléculaire)	1,66	1,98
trans méthyl-4 nonène-4 (III *t*)	1,58	1,93 (multiplet)
trans-trans diméthyl-4.8 dodécadiène-4.8 (IV *t*)	1,58	2 (superposé)
trans-1.4 polyisoprène (haut poids moléculaire)	1,56	1,94

nous avons ainsi pu préparer le *cis* méthyl-4 nonène-4 (III *c*) ($É_{85}$ 95-97°C; n_{21}^{D} 1,4288) et le *trans* méthyl-4 nonène-4 (III *t*) ($É_{85}$ 96-98°C; n_{21}^{D} 1,4282); la pureté de chacun des isomères a été vérifiée par spectroscopie de R. M. N. (tableau).

La réalisation des modèles stéréoréguliers à deux unités monomères devrait *a priori* présenter une difficulté supplémentaire en raison de l'existence de quatre isomères géométriques correspondant à la structure. En fait, les différences de propriétés physiques entre les structures deux fois *cis* et deux fois *trans* sont notablement accentuées par rapport à celles observées entre les structures *cis* et *trans* des modèles à une unité monomère. Dans ces conditions la séparation par chromatographie préparative peut être à nouveau envisagée; nous avons utilisé une colonne de 12 m chargée de « Carbowax 20 M » ([12]). Le mélange des quatre isomères du diméthyl-4.8 dodécadiène-4.8 nous a donné un chromatogramme en trois pics, qui correspondent, dans l'ordre des temps de rétention croissants, aux structures : *cis-cis*, mélange *cis-trans*, *trans-cis* et *trans-trans*; ces données étant obtenues à partir des spectres de R. M. N. Cette méthode nous a donc permis d'isoler les modèles stéréoréguliers *cis-cis* (IV *c*) et *trans-trans* (IV *t*) représentant deux unités monomères polyisopréniques, cette séparation conduisant à l'échelle préparative à des composés pouvant être considérés comme purs.

L'étude des spectres de R. M. N. (60 MHz) des polyisoprènes à haut poids moléculaire, a permis à Chen ([13]), puis à Schue ([14]) et plus récemment à Kistler ([15]) de distinguer analytiquement les formes 1.4-*cis* des 1.4-*trans* à l'aide des pics correspondant aux méthyles sur double liaison carbone-carbone; par ailleurs, une différence de déplacement chimique des protons méthyléniques a été observée entre les formes 1.4-*cis* et

1.4-*trans* pures ([14]). L'étude en R. M. N. de nos modèles stéréoréguliers confirment bien les données précédentes : les protons de méthyles sur double liaison résonnent différemment selon qu'il s'agit d'une structure *cis* ou *trans* (tableau). Les protons méthyléniques sur carbone en α de double liaison résonnent dans la région de 2.10^{-6}, les spectres dans cette région ont des aspects différents selon la structure géométrique. Les diméthyl-4.8 dodécadiène-4.8 présentent deux sortes de protons de ce type : ceux des extrémités de chaînes que l'on retrouve dans les méthyl-4 nonène-4 et les protons méthyléniques appartenant au groupe $CH_2—CH_2$ placé entre les deux doubles liaisons, ces derniers modélisent parfaitement cet élément fondamental de la structure des 1.4-polyisoprènes. Nous observons en effet que les spectres des diènes dans cette région sont la superposition des pics correspondant à ces deux sortes de méthylènes et les déplacements chimiques des groupes biméthyléniques sont comme dans les polyisoprènes légèrement différents dans les structures *cis* ou *trans* pures.

(*) Séance du 12 janvier 1970.

(1) C. Pinazzi, D. Reyx, G. Levesque et H. Gueniffey, *Comptes rendus*, série C, 264, 1967, p. 689.
(2) C. Pinazzi, G. Levesque, D. Reyx, J. Brosse et A. Pleurdeau, *Advances in Chem. Series* (Amer. Chem. Soc.), 91, 1969, p. 419.
(3) C. Pinazzi, G. Levesque et D. Reyx, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 859.
(4) C. Pinazzi, H. Gueniffey, G. Levesque, D. Reyx et A. Pleurdeau, *J. Polymer Sci.*, part C, 22, 1969, p. 1161.
(5) J. W. Cornforth, R. H. Cornforth et K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2539.
(6) M. Julia, S. Julia, Tchen Song Uy et C. Neuville, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1381.
(7) S. F. Brady, M. A. Ilton et W. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2882.
(8) E. J. Corey, J. A. Katzenellenbogen, N. W. Gilman, S. A. Roman et B. W. Erickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5618.
(9) C. Pinazzi et D. Reyx, Travaux en cours.
(10) H. Schulz et I. Sprung, *Angew. Chem.* (Internat. Edit.), 8, 1969, p. 272.
(11) Huang Minlon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1946, p. 2487.
(12) B. Bluri, J. E. Fauvet et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1855.
(13) Hung Yu Chen, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1134 et 1793.
(14) F. Schue et J. P. Dole Robbe, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 975.
(15) J. P. Kistler, G. Friedmann et B. Kaempf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4759.
(16) Colonne Nester-Faust.

(Collège Scientifique Universitaire,
Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude des combinaisons d'addition de l'urée avec les polyesters à base d'acide succinique et d'acide adipique.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mlle **Michèle Dubusc**, présentée par M. Georges Champetier.

Certains polyesters à base d'acide succinique ou d'acide adipique donnent avec l'urée des composés d'addition. Trois méthodes de préparation sont utilisées. Les combinaisons obtenues sont identifiées par voie chimique, par radiocristallographie et par spectrographie infrarouge; quelques-unes de leurs propriétés sont étudiées. Les résultats montrent que des polyesters amorphes peuvent, eux aussi, donner des combinaisons d'addition.

Dans une Note précédente [1] nous avions décrit les composés d'addition de l'urée avec des sébaçates, en nous attachant particulièrement aux polyesters préparés avec des dialcools comportant des groupements méthyles, qui jusque-là n'avaient pas été étudiés. Afin de confirmer les résultats obtenus et d'élargir nos investigations à des polyesters très peu cristallins ou amorphes, nous avons poursuivi nos recherches en combinant les mêmes dialcools à deux autres diacides.

Les polyesters utilisés sont préparés par polycondensation de mélanges stœchiométriques d'anhydride succinique ou d'acide adipique et d'un dialcool; leur degré de polycondensation moyen en nombre est égal à 10.

Dans la suite de l'exposé, chaque polyester sera représenté par deux lettres. La première correspondra au diacide : acide succinique (S), acide adipique (A). La seconde correspondra au dialcool : éthylène glycol (A), 1.4-butanediol (B), diéthylène glycol (C), 1.2-propylène glycol (D), 1.3-butanediol (E), 2.3-butanediol (F).

Les composés d'addition urée-polyesters peuvent être préparés par trois méthodes différentes :

— Le premier procédé consiste à agiter de l'urée finement broyée dans une solution de produit macromoléculaire dans le dichloro 1.2-éthane. La concentration de la solution est voisine de 25 % et la masse d'urée est égale à la moitié de celle du polyester dissous.

Le taux d'absorption du polyester par l'urée croît dans le temps pour atteindre une valeur limite indépendante des conditions opératoires. Les vitesses de réaction diffèrent suivant la structure du polyester; elles sont plus grandes dans le cas des composés macromoléculaires cristallins que dans le cas des composés amorphes. Pour les premiers le mélange doit être maintenu à 45°C pendant 400 h et à la température ambiante pendant 50 h; pour les seconds il faut opérer à 45°C pendant 600 h et à la température ambiante pendant 400 h.

Après réaction, le produit est séparé de la solution par centrifugation, lavé abondamment par du dichloro 1.2-éthane, puis séché. Il se présente alors sous forme d'une poudre blanche.

Nous avons dû abandonner la méthode de préparation plus rapide utilisée pour les sébaçates ([1]) à cause de l'impossibilité d'opérer à 80°C avec cette série de polyesters et aussi à cause de la mauvaise solubilité des succinates dans le chlorobenzène.

— Le second procédé, déjà utilisé par Hild pour les combinaisons à base de polyoxyéthylène [([4]), ([5])], consiste à broyer les deux constituants dans un mortier en agate mû électriquement. La réaction est terminée au bout de 48 h et le polyester en excès est éliminé par dissolution, à chaud, dans le dichloro 1.2-éthane. Cette méthode, bien que rapide, ne permet pas d'obtenir des combinaisons aussi bien cristallisées que celles préparées par le premier procédé.

— La troisième méthode consiste à ajouter à une solution saturée d'urée dans un solvant approprié (à 25°C), une petite quantité d'urée et de polyester, à chauffer, jusqu'à 70°C environ, de manière à obtenir une dissolution des réactifs, puis à laisser refroidir lentement jusqu'à 25°C. Deux solvants peuvent être utilisés : l'alcool isopropylique et le diméthylformamide.

Avec l'alcool isopropylique, en ajoutant 0,5 g d'urée et 0,3 g de polyester pour 250 cm^3 de solution saturée d'urée et en refroidissant très lentement, on obtient un précipité microcristallin du composé d'addition.

Avec le diméthylformamide, en partant de 0,5 g d'urée et 1,5 g de polyester pour 250 cm^3 de solution saturée d'urée, on peut obtenir des monocristaux de forme hexagonale, de 5 à 7 mm. Malheureusement, ces monocristaux ne se forment qu'avec les polyesters cristallins et, de plus, ils contiennent une forte quantité de solvant (15 à 20 %), ce qui les rend très fragiles et entraîne une détérioration rapide à l'atmosphère ambiante.

Des trois méthodes utilisées, la première est certainement la plus apte à donner des produits qui soient à la fois purs et parfaitement cristallisés.

La quantité d'urée contenue dans les combinaisons a été déterminée par analyse chimique élémentaire. Dans le tableau I nous donnons, pour la série des succinates (S), le taux maximal de polyester absorbé par 100 g d'urée ainsi que la nature physique du composé macromoléculaire : cristallin (c), peu cristallin (p), amorphe (a).

TABLEAU I.

Succinates.

Nature du dialcool	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
Nature physique du polyester	(c)	(c)	(a)	(a)	(a)	(p)
Taux d'absorption (en g) de polyester pour 100 g d'urée	46,1	47,3	0	0	0	0

Le tableau II donne les résultats obtenus avec les polyesters à base d'acide adipique (A).

TABLEAU II.

Adipates.

Nature du dialcool......	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
Nature physique du polyester.................	(c)	(c)	(a)	(a)	(a)	(p)
Taux d'absorption (en g) de polyester pour 100 g d'urée...............	49	48,1	46,7	45,4	0	0

Toutes les combinaisons isolées sont nouvelles, excepté celles obtenues avec l'adipate d'éthylène glycol (A.A) et l'adipate de 1.4-butanediol (A.B) déjà signalées par Mayer [(4), (5)].

On remarquera tout particulièrement que l'adipate de diéthylène glycol (A.C) et l'adipate de 1.2-propylène glycol (A.D), qui sont amorphes, se combinent à l'urée. Ce résultat est probablement le plus intéressant de cette étude car il montre que même les composés macromoléculaires qui ne cristallisent pas peuvent donner des composés d'addition.

Les spectres de Debye-Scherrer ainsi que les spectres infrarouges sont identiques à ceux précédemment obtenus (1). Les molécules d'urée s'ordonnent autour des chaînes de polyester en formant un réseau hexagonal dont les paramètres sont les suivants : $a = 8{,}230$ Å, $b = 11{,}004$ Å. La composition chimique et la nature physique du polyester n'ont donc aucune influence sur la structure cristalline des composés d'insertion.

Toutes les combinaisons sont solubles dans le formamide, le diméthylformamide et l'alcool. Elles sont décomposées par l'eau avec précipitation du polyester.

Les températures de fusion (T°C), déterminées par micro-analyse thermique différentielle sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Combinaisons......	(S.A)	(S.B)	(A.A)	(A.B)	(A.C)	(A.D)	Urée
T (°C)............	112	121	146,5	147,5	99	76	132,7

Seules les combinaisons à base d'adipate d'éthylène glycol (A.A) et d'adipate de 1.4-butanediol (A.B) donnent une fusion congruente dont la température est supérieure à celle de l'urée pure. Les quatre autres se décomposent à des températures nettement inférieures en donnant du polyester liquide et de l'urée solide; si l'analyse thermique est poursuivie, on note une fin de fusion qui dépend de la combinaison (comprise entre 123 et 130°C), on peut donc penser qu'il s'agit d'une fusion peritectique. Dans tous les cas, après fusion, ou décomposition, l'urée reprend sa structure quadratique sans se recombiner directement au polyester.

En comparant ces résultats à ceux obtenus pour les sébaçates ([1]), d'une part, on constate que l'aptitude à donner des composés d'insertion décroît avec la masse moléculaire du diacide (les six sébaçates donnaient six combinaisons, les adipates en donnent quatre et les succinates n'en donnent plus que deux) et, d'autre part, on note, pour un même dialcool, une diminution de la stabilité de l'édifice cristallin.

(*) Séance du 2 février 1970.

([1]) J. C. Rosso, F. Raffelini et M. Dubusc, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 587.
([2]) G. Hild, *Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, Strasbourg, 1968.
([3]) G. Hild, A. Kohler et J. Parrod, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2284.
([4]) R. Mayer, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1964.
([5]) R. Mayer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2998.

(*Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire, Centre universitaire de Marseille-Luminy, 70, route Léon-Lachamp, 13-Marseille*, 9e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Cristallisation du bromure mercurique à partir de solutions dans divers solvants.* Note (*) de Mme **Mariannick Ledésert**, présentée par M. Jean Wyart.

Cette étude indique les formes des cristaux de bromure mercurique obtenus à partir de solutions dans l'eau et divers solvants organiques. Avec le tétrahydrofuranne et le dioxanne sont observés des cristaux de solvate qui donnent, par décomposition ménagée, des cristaux de $HgBr_2$ pur ayant des orientations bien déterminées.

Le bromure mercurique $HgBr_2$ cristallise dans l'hémiédrie pyramidale du système orthorhombique, groupe spatial $Cmc2_1$. Les cristaux ont un clivage $\{001\}$ parfait, et selon Groth [1] ont un faciès holoèdre où en plus des formes $\{110\}$, (001) et $(00\bar{1})$ apparaissent plusieurs pyramides et leurs complémentaires.

Le bromure mercurique est soluble dans l'eau et de nombreux solvants organiques [2]. Dans l'alcool méthylique [[3], [4]], le dioxanne [[5], [6]] et l'acétophénone [7], il donne lieu à la formation de solvates. A la température de 22°C nous avons également observé des cristaux de solvate obtenus à partir de solutions du bromure mercurique dans l'acétonitrile et le tétrahydrofuranne.

1. Étude morphologique des cristaux de bromure mercurique. — Nous avons fait cristalliser le bromure mercurique à partir de solutions dans l'eau, les alcools méthylique, éthylique, N-propylique, isobutylique, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle et l'acétone.

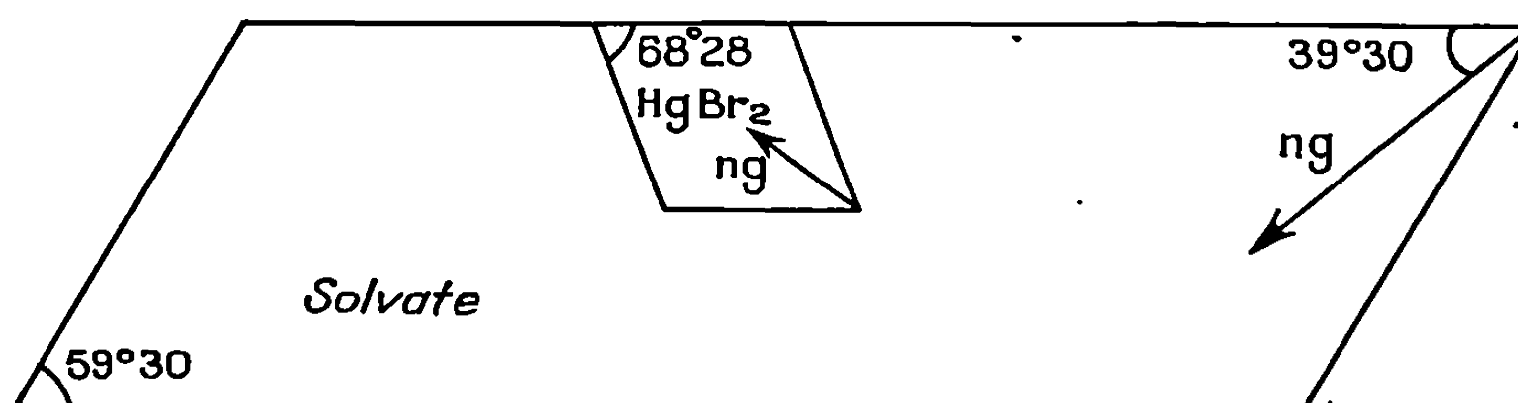
Dans ces différents solvants les cristaux de $HgBr_2$ obtenus par cristallisation rapide, sont des plaquettes de forme losange dont les faces les plus développées sont les monoèdres (001) et $(00\bar{1})$. Les arêtes qui délimitent ces monoèdres, sont de type $\langle 110 \rangle$. Avec l'acétate d'éthyle comme solvant le prisme $\{110\}$ apparaît nettement. A partir des solutions avec l'alcool méthylique, l'acétate de méthyle, et l'acétate d'éthyle, les cristaux de $HgBr_2$ présentent très souvent une macle par contact suivant le plan (110).

Par cristallisation lente dans les différents solvants utilisés les monoèdres subsistent mais l'importance du prisme augmente.

En outre par cristallisation très lente nous avons observé, en plus du prisme et des monoèdres, des facettes des dièdres $\{011\}$ et $\{01\bar{1}\}$ avec l'alcool N-propylique comme solvant. Avec l'acétone apparaissent, en plus des formes $\{110\}$, (001) et $(00\bar{1})$, des facettes des pyramides $\{112\}$ et $\{11\bar{2}\}$. Nous n'avons pas observé d'autres pyramides.

La considération des liaisons existant dans le bromure mercurique cristallisé permettra, à l'aide de la théorie de Hartman ([8]), d'étudier les relations entre la morphologie des cristaux et leurs structure cristalline.

2. Étude des cristaux obtenus dans les solutions avec l'acétophénone, l'acétonitrile, le tétrahydrofuranne et le dioxanne. — Les cristaux de solvate du bromure mercurique avec l'acétophénone et l'acétonitrile ont, dans leur solution, un point de transformation situé à 43°C dans le cas de l'acétophénone ([7]) et vers 41°C dans le cas de l'acéto-



Décomposition du solvate de $HgBr_2$ avec le tétrahydrofuranne.

nitrile. Au-dessus du point de transformation cristallise le bromure mercurique pur sur lequel nous avons observé, dans les deux cas, les monoèdres (001) et $(00\bar{1})$ ainsi que le prisme {110}.

En raison de la plus grande stabilité des cristaux de solvate de $HgBr_2$ avec le tétrahydrofuranne et le dioxanne, nous n'avons pas pu faire cristalliser le bromure mercurique pur à partir de ces solutions. Les seuls cristaux de $HgBr_2$ observés ont été obtenus par décomposition ménagée des solvates. Ce sont des cristaux aplatis où les monoèdres sont limités par des arêtes ⟨110⟩.

Les cristaux du solvate de $HgBr_2$ avec le tétrahydrofuranne sont des aiguilles ayant parfois une section aplatie. Par décomposition ménagée des cristaux de solvate, on obtient des cristaux de $HgBr_2$ pur ayant une orientation bien définie par rapport au cristal de solvate sur lequel ils se sont formés : les monoèdres sont parallèles à la face la plus développée du cristal de solvate, une arête ⟨110⟩ de $HgBr_2$ étant suivant la direction d'allongement du solvate (*figure*).

Avec le dioxanne, le solvate observé, uniaxe positif, cristallise en tablettes sur lesquelles la forme la plus développée est le pinacoïde {001} à contour carré. Sur les cristaux plus épais apparaît en outre une dipyramide tétragonale. Par décomposition ménagée de plaquettes de solvate apparaissent des cristaux de $HgBr_2$ pur dont les faces les plus développées sont parallèles au pinacoïde {001} du solvate. Deux orientations sont observées : une arête ⟨110⟩ de $HgBr_2$ est parallèle à une arête du solvate, ou bien les rangées [100] et [010] de $HgBr_2$ sont parallèles aux arêtes du solvate.

L'observation de ces décompositions orientées donne à penser qu'il existe des correspondances entre les structures cristallines des solvates et du bromure mercuriquc pur. La perte de molécules de solvant permettrait un réarrangement des molécules $HgBr_2$ conduisant à la structure du bromure mercurique pur avec une orientation bien déterminée.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) P. Groth, *Chem. Krislal.*, Leipzig, 1906.
(2) H. Stephen et T. Stephen Éd., *Solubilities of inorganic and organic compounds* (traduit du russe), Oxford, 1963.
(3) E. Lloyd, C. B. Brown, D. Glynwyn, R. Bonnell et J. Jones, *J. Chem. Soc.* 1928, p. 658.
(4) F. Madaule-Aubry, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1283.
(5) H. Rheinboldt, A. Luyken et H. Schmittmann, *J. prakt. Chem.*, 149, 1937, p. 30.
(6) J. L. Crenshaw, A. C. Cope, N. Finkelstein et R. Rogan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2308.
(7) V. Balzani et L. Moggi, *Ann. Chim.*, Rome, 53, 1963, p. 166.
(8) P. Hartman, *Z. Kristallogr.*, 119, 1963, p. 65.

(*Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, Faculté des Sciences, Université, esplanade de la Paix, 14-Caen, Calvados.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la prétendue variété β des sulfures de terres rares de composition* $Pr_{10}S_{14}O$. Note (*) de MM. **Daniel Carré**, **Pierre Laruelle** et **Pierre Besançon**, présentée par M. Jean Wyart.

Les corps habituellement décrits sous le nom de « variété β des sulfures de terres rares » ont la composition $L_{10}S_{14}O$. L'affinement de la structure cristalline, établie sur 570 réflexions d'un monocristal, a convergé jusqu'à R = 0,076 avec la formule $Pr_{10}S_{14}$. Puis les séries de Fourier des différences ont mis en évidence l'existence d'un tétraèdre régulier OPr_4 au sein de la maille, où les distances praséodyme-oxygène sont égales à 2,40 Å. Paramètres et distances interatomiques sont données à la précision de R = 0,063.

La variété β des sulfures de terres rares à été décrite pour la première fois en 1951 par Eastman et coll. (1) avec la formule L_2S_3. Récemment la formule avait été améliorée : P. Besançon (2) avait montré que ce composé est quadratique, que la formule L_6S_7 devait être préférée à L_2S_3 et que la maille (a = 15,10 Å, c = 20,05 Å) devait contenir 16 masses formulaires dans le groupe spatial I $(4_1/a)$ *cd*.

Les intensités de 570 réflections indépendantes d'un monocristal de la variété β du sulfure de praséodyme ont été enregistrées par la méthode de Weissenberg avec les radiations K_α du molybdène ($\lambda = 0{,}7107$ Å) en équi-inclinaison. Les intensités intégrées des onze premières strates ont été mesurées au densitomètre, corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis placées en échelle absolue par la méthode statistique de Wilson.

A partir des facteurs de structure ainsi obtenus, nous calculons la fonction de Patterson $P(u, v, w)$ à l'intérieur de la maille entière. D'après les éléments de symétrie du groupe d'espace, un atome de praséodyme en position générale (x, y, z) donne dans la section de cote $w = 1/4$ quatre pics symétriques dus à l'axe 4_1, de poids $4(Z_{Pr})^2$, ayant des coordonnées de la forme $u = 1/4 - (x+y)$, $v = 1/4 - (x-y)$. Quatre pics symétriques présentant ces caractéristiques existent. Si ces pics de rotation proviennent bien d'un atome de praséodyme, on doit retrouver un pic de poids $2(Z_{Pr})^2$ résultant de l'interaction des deux atomes de praséodyme reliés par le centre de symétrie, de coordonnées $u_1 = 2x$, $v_1 = 2y$, $w_1 = 2z$. Ce pic, de faible intensité relative, se trouve effectivement, détaché du fond continu, accolé à un pic plus gros, sur la droite $u_1 = 0{,}254$, $v_1 = 0{,}062$, à la cote $w_1 = 0{,}10$.

La fonction de Patterson produite par ce seul atome est calculée et tous ses pics se retrouvent effectivement dans la fonction de Patterson du cristal. A partir de ce pic d'inversion, nous calculons, avec un programme écrit par l'un de nous, la fonction minimale, au sens de M. J. Buerger (3), par superposition de la fonction de Patterson avec elle-même, après un décalage

de l'origine égal à u_1, v_1, w_1. Cette fonction « minimale », présente bien les symétries du groupe spatial I $(4_1/a)cd$ et l'on y retrouve, outre l'atome de praséodyme initial en position générale (32 *g*), un deuxième atome de terre rare dans la même position et un troisième en position spéciale (16 *f*).

TABLEAU.

Paramètres structuraux.

Atome.		Position.	*x*.	*y*.	*z*.	B.
Praséodyme	1	32 *g*	0,1280	0,0275	0,0464	0,47
»	2	32 *g*	0,3680	0,2557	0,0579	0,38
»	3	16 *f*	0,1346	0,3846	0,125	0,38
Soufre	1	32 *g*	0,0239	0,3811	0,0023	0,56
»	2	32 g	0,3429	0,0720	0,0930	0,53
»	3	32 *g*	0,0383	0,0707	0,1726	0,38
»	4	16 *e*	0,3529	0	0,250	0,27
Oxygène		8 *a*	0,500	0,250	0,125	0,55

Distances interatomiques (Å).

Praséodyme 1.	Praséodyme 2.	Praséodyme 3.
S_1 : 2,88	S_1 : 2,77	S_1, S'_1 : 2,96
S'_1 : 2,82	S_2 : 2,88	S_2, S'_2 : 2,93
S_2 : 2,90	S'_2 : 3,10	S_3, S'_3 : 2,85
S'_2 : 2,97	S_3 : 2,95	S_4, S'_4 : 3,06
S_3 : 2,96	S'_3 : 2,89	
S'_3 : 2,95	S_4 : 3,01	
S_4 : 2,85	—O : 2,40	

Sur les 570 facteurs de structure observés, nous affinons alors les coordonnées *x*, *y* et *z* des deux premiers atomes de praséodyme et la coordonnée *x* du troisième, dont les contributions sont évidemment dominantes par rapport aux atomes de soufre. Nous obtenons après deux cycles d'affinement une valeur du facteur d'incertitude $R = \sum |Fo - |Fc|.| / \sum |Fo|$ égale à 0,21. A la suite de cet affinement, sur une carte de densité électronique apparaissent quatre pics de hauteur sensiblement égale : trois pics correspondant à trois atomes de soufre en position générale 32 *g* et un pic correspondant à un atome de soufre en position particulière 16 *e*.

A partir des trois atomes de praséodyme et des quatre atomes de soufre, et après deux nouveaux cycles d'affinement, le facteur d'incertitude R décroît jusqu'à 0,14.

Une série de Fourier des différences présente une région fortement négative à l'emplacement d'un des atomes de soufre, tandis qu'un pic apparaît au maximum de la carte à une hauteur correspondant à 16 électrons. Les coordonnées de ce pic sont adoptées, à la place des précédentes,

pour cet atome de soufre; en deux cycles le facteur d'incertitude R s'abaisse à 0,076.

A ce stade, les facteurs d'agitation thermique des sept atomes sont très cohérents (de 0,23 à 0,45). Nous calculons une nouvelle série de Fourier des différences, qui montre partout un moutonnement de l'ordre de 0,7 électron par $Å^3$, et en 1/2, 1/4, 1/8 un pic de hauteur égale à huit électrons. Cette position spéciale correspond à une multiplicité de 8 dans la maille. La distance de ce site aux quatre atomes de praséodyme voisins est de 2,40 Å, ce qui correspond à une distance Pr-O et non pas à une distance Pr-S. Nous avons toutefois essayé d'y placer les deux sortes d'atomes. Le soufre prend dans l'affinement un B égal à 5 tandis que l'oxygène garde la valeur de $B \simeq 0,55$, du même ordre de grandeur que celle des autres atomes. Il n'est pas possible que ce pic puisse provenir de l'effet cumulatif d'erreurs de mesure : il est entouré par quatre atomes de praséodyme disposés en tétraèdre régulier, à une distance de 2,40 Å.

Une nouvelle série de Fourier des différences, après introduction de cet oxygène, ne montre plus que des oscillations de l'ordre d'un électron par $Å^3$, et le facteur R atteint 0,063.

La présence d'oxygène dans la formule a d'ailleurs été confirmée par le fait que dans les conditions où l'on obtient toujours L_2S_3 α, les cristaux de la « variété β » de formule $Pr_{10}S_{14}O$ se forment régulièrement si l'on ajoute la quantité voulue d'oxyde de terre rare, ce qui fera l'objet d'une prochaine Note. Cette formule explique d'ailleurs que ce corps soit, du point de vue électrique, un isolant, alors qu'à la formule Pr_5S_7 devait correspondre un conducteur de type semi-métallique.

Le tableau donne les coordonnées des atomes et leurs facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus à la fin de l'affinement de même que les distances entre les atomes de praséodyme, les atomes de soufre et l'atome d'oxygène.

Dans la structure, un groupement tétraédrique OL_4 placé sur l'axe $\bar{4}$ lie quatre praséodymes 2 à l'oxygène. Deux atomes de terre rare ont la coordinence 7, le troisième placé en position spéciale sur un axe binaire présente la coordinence 8, avec la disposition en deux tétraèdres, que l'on retrouve dans les coordinences des sulfures γ L_2S_3 de type Th_3P_4.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) Eastman, Brewer, Bromley, Gilles et Lofgren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 34, 1951, p. 128.

(2) P. Besançon, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1130.

(3) M. J. Buerger, *Vector space*, 1959, John Wiley and Sons, New-York, p. 239.

(*Laboratoire de Physique,*
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris,* 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation d'halogénonitrures de zinc.* Note (*) de MM. Roger Marchand et Jean Lang, présentée par M. Georges Champetier.

Les halogénonitrures de zinc Zn_2NCl et Zn_2NI ont été préparés par action réciproque du nitrure et de l'halogénure correspondant, ce dernier étant formé *in situ* dans le cas de l'iodure. Ils ont été identifiés par analyse radiocristallographique et chimique. Ils se distinguent des autres composés $M^{II}NX$ par une stabilité thermique faible.

Plusieurs composés de type $M^{II}NX$, dans lesquels M est un élément du groupe II *a*, magnésium, calcium, strontium, baryum, et X un halogène, chlore, brome, iode, ont déjà été décrits [(1) à (3)]. Mis en évidence, en général, dans l'étude du système M-MX_2 en atmosphère d'azote, ils sont préparés par combinaison directe du nitrure et de l'halogénure.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse d'halogénonitrures analogues de zinc, plus particulièrement, dans la présente Note, à celle de dérivés chloré et iodé; la formation d'un dérivé bromé est actuellement à l'étude.

Les composés de formule Zn_2NCl et Zn_2NI ont pu être préparés par réaction en tube scellé de verre, entre le nitrure de zinc et l'halogénure correspondant, le nitrure Zn_3N_2 étant obtenu selon la méthode de Juza et coll. (4) par action de l'ammoniac sur le métal en poudre.

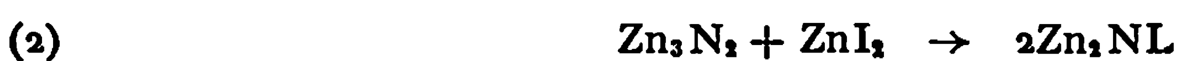
Zn_2NI. — Afin d'éviter la manipulation de l'iodure de zinc, corps très hygroscopique, nous l'avons formé *in situ*, en mettant en jeu l'attaque d'une partie du nitrure par l'iode, selon



(1) $$Zn_3N_2 + 3I_2 \rightarrow 3ZnI_2 + N_2\uparrow.$$

Cette réaction, qui intervient aux environs de 150°C et qui a lieu de la même façon avec le chlore, est totale en raison du caractère inerte de l'azote libéré.

La combinaison de l'iodure de zinc avec le nitrure non transformé a lieu ensuite vers 400°C. A cette température, l'iodure commence à distiller, aussi opère-t-on avec un excès de ce sel par rapport à la réaction



(2) $$Zn_3N_2 + ZnI_2 \rightarrow 2Zn_2NI.$$

Dans un dernier stade, par élévation de la température à 450°C, l'halogénure en excès est complètement condensé dans la partie froide du tube scellé.

Zn_2NCl. — Il se forme vers 350°C à partir d'un mélange équimolaire de nitrure et de chlorure commercial. Dans ce cas, un excès d'halogénure ne peut être facilement éliminé par distillation; nous avons cependant

vérifié, en utilisant un rapport initial $ZnCl_2/Zn_3N_2 > 1$ et en solubilisant, après réaction, l'excès de $ZnCl_2$ dans l'acétone anhydre, que le composé Zn_2NCl, tout comme Zn_2NI, se formait seul dans le système binaire nitrure-halogénure.

Zn_2NCl et Zn_2NI caractérisés par un diagramme Debye-Scherrer original (tableau II), sont respectivement de couleur beige rosée et jaunâtre. Voici les résultats des analyses.

TABLEAU I.

		Zn.	N.	Cl.	I.
Zn_2NCl	calculé	72,55	7,77	19,68	–
	trouvé	72,45	7,4	19,25	–
Zn_2NI	calculé	48,13	5,16	–	46,71
	trouvé	49,25	5,1	–	45,0

TABLEAU II.

Zn_2NCl				Zn_2NI			
d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
4,63	F	1,826	f	3,88	tf	1,708	tf
3,69	tf	1,807	f	3,37	m	1,685	f
3,16	F	1,788	m	3,17	f	1,638	m
3,06	F	1,694	f	3,11	f	1,608	m
2,96	F	1,677	f	2,98	m	1,559	f
2,83	F	1,641	f	2,94	m	1,539	f
2,79	F	1,567	f	2,82	tf	1,506	tf
2,72	m	1,531	m	2,64	TF	1,490	f
2,51	TF	1,516	m	2,49	tf	1,462	tf
2,36	f	1,482	f	2,46	F	1,416	f
2,32	m	1,453	f	2,30	m	1,379	f
2,28	F	1,432	f	2,14	m	1,318	f
2,19	f	1,414	m	2,05	tf	1,299	tf
2,17	m	1,393	f	1,943	f	1,278	f
2,13	m	1,376	f	1,872	f	1,266	tf
2,05	F	1,362	f	1,792	tf	1,252	f
1,967	m	1,335	m	1,773	f		
1,911	m	1,318	m				
1,847	f						

TF : très forte; F : forte; m : moyenne; f : faible; tf : très faible.

Ces composés sont sensibles à l'humidité atmosphérique; ils se détruisent avec dégagement d'ammoniac et probablement formation d'halogénures basiques. Leur dissolution est aisée en milieu acide dilué.

Leur stabilité thermique est faible; par chauffage sous vide entretenu ou sous atmosphère d'azote, il y a décomposition à des températures relativement modérées avec libération des éléments constitutifs; on note alors une accentuation de la coloration du produit, celle-ci devenant franchement rosée pour Zn_2NCl, brunâtre dans le cas de Zn_2NI.

Dans le tableau III sont rassemblés les résultats que nous avons enregistrés au thermoanalyseur « Mettler ». Nous les comparons à ceux qui ont été obtenus pour d'autres composés $M^{II}NX$; θ_1 correspond approximativement au seuil de décomposition, θ_2 désigne la température à partir de laquelle la vitesse de dissociation devient élevée. Entre ces deux températures θ_1 et θ_2, on observe toujours un ralentissement de la décomposition, d'autant plus net qu'on opère à pression normale.

TABLEAU III.

	Sous vide 10^{-5} Torr.		Sous 1 atm. N_2.	
	θ_1 (°C).	θ_2 (°C).	θ_1 (°C).	θ_2 (°C).
Zn_2NCl	250	450	350	550
Zn_2NI	225	375	300	450
Ca_2NCl (2)		≃1750°C		
Ca_2NI (2)		1400 »		
Mg_2NCl (3)		2200 »		
Mg_2NI (3)		1800 »		

En effectuant les préparations en tube scellé et, dans le cas de Zn_2NI, sous la pression de l'azote libéré dans la réaction (1), on limite au minimum la décomposition.

Cette stabilité thermique très faible vis-à-vis de celle d'autres halogénonitrures $M^{II}NX$ caractérise la fragilité de la liaison Zn—N, qui se manifeste déjà dans le nitrure Zn_3N_2.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) P. Ehrlich, W. Deissmann, E. Koch et U. Ullrich, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 328, 1964, p. 243.
(2) H. H. Emons, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 333, 1964, p. 99.
(3) H. H. Emons, W. Grothe et H. H. Seyfarth, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 363, 1968, p. 191.
(4) R. Juza, A. Neuber et H. Hahn, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 273.

(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Distribution cationique dans une structure de type wolframite ordonnée.* Note (*) de MM. **Gilles Le Flem** et **Roger Salmon**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs déterminent la distribution des cations A^+ et B^{3+} dans un réseau de type wolframite ordonnée de formule $AB(WO_4)_2$, où A = Li et B = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Ils en précisent le domaine d'existence et en proposent l'extension par des considérations liées à la taille des cations.

Les tungstates divalents MWO_4, dont le rayon ionique de l'ion M^{2+} est inférieur à 1 Å, possèdent la structure de la wolframite $FeWO_4$ [1] : les ions Fe^{2+} et W^{6+} occupent le centre d'octaèdres oxygénés $[WO_6]_n$ et $[FeO_6]_n$ qui, grâce à des arêtes communes, constituent de véritables chaînes parallèles à l'axe Oz.

Nous avons montré dans une Note antérieure [2] l'existence de phases ordonnées de type $AB(WO_4)_2$ dérivant de la wolframite par un mécanisme de substitution couplée :



$2\,Fe^{2+} = A^+ + B^{3+}$ avec A = Li, Na et B = Se, Cr, Fe, Ga, In.

L'ordre était mis en évidence :

— soit par le doublement du seul paramètre *a* (type I) : A = Na, B = Sc, Cr, Fe, Ga, In et A = Li, B = Ga;

— soit par le doublement simultané des paramètres *a* et *b* (type II) : A = Li, B = Se, Cr, Fe, In.

Il était intéressant de déterminer pour chacun de ces deux types le mode de remplissage des chaînes parallèles à Oz, celles-ci pouvant comporter des atomes identiques, ou être alternativement occupées par les cations A et B.

De leur côté V. K. Trounov et L. M. Kovba [3], puis I. Spitzin et V. K. Trounov [4], étudiant la série $LiB(WO_4)_2$ avec B = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, ont montré que dans la plupart des cas ces composés existaient sous trois formes : une variété de haute température α de type scheelite et deux variétés de basse température β et γ appartenant au type I précédent. Ils proposaient pour la variété γ une distribution correspondant à l'occupation des files d'octaèdres par des atomes identiques; ce dernier résultat vient d'être confirmé par P. V. Klevtsov et R. F. Klevtsova pour $NaIn(WO_4)_2$ [5].

Nous nous proposons ici d'étudier la distribution des ions A^+ et B^{3+} dans les phases β et de préciser les domaines d'existence des trois phases pour quelques composés lanthanidiques.

Nous avons préparé un monocristal à partir d'une phase $LiY(WO_4)_2$ obtenue par action à 750°C de la lithine LiOH sur un mélange stœchio-

métrique de WO_3 et de Y_2O_3. $LiY(WO_4)_2$ est dissous à 900°C dans un flux de $Li_2W_2O_7$; la solution est refroidie de 900 à 700°C à une vitesse de 5°/h, le fondant est éliminé par lavage à l'eau bouillante. Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes incolores.

L'examen des clichés de Weissenberg ne laisse apparaître qu'une seule règle d'existence : $h0l : h + l = 2n$. Celle-ci implique le groupe P $2/n$, C_{2h}^4.

La figure 1 donne la projection de la maille sur le plan $x0y$ pour les phases β et γ, seules sont données les positions A, B et W. L'existence

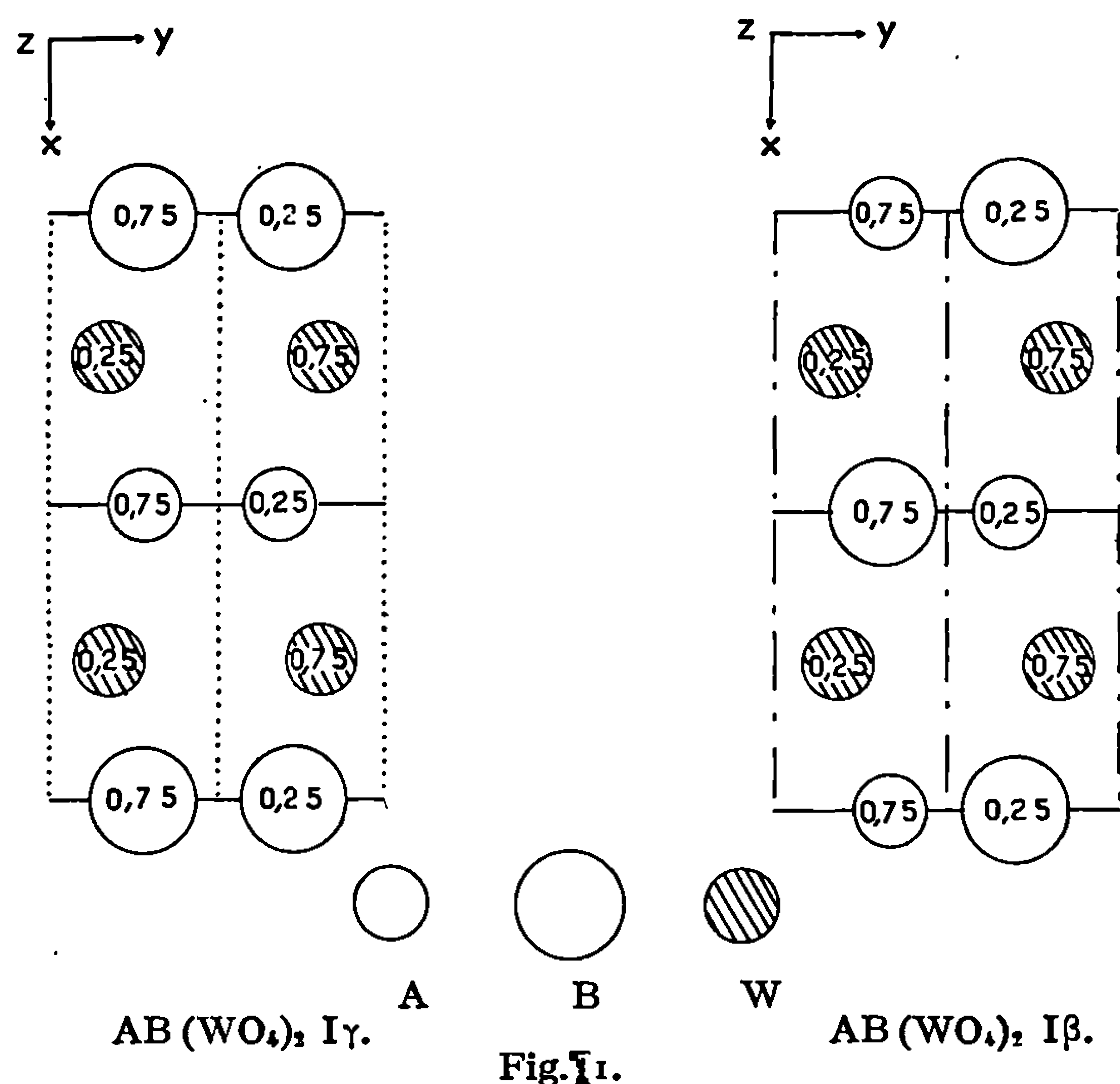


Fig. 1.

du plan de glissement oblique parallèle à $x0z$ implique que dans le réseau de β les chaînes parallèles à $0z$ soient homogènes et alternativement occupées par A et B.

TABLEAU.

	x.	y.	z.
W en (4 g)	0,24	0,18	0,25
Li en (2 f)	0,50	0,68	0,25
Er en (2 e)	0,00	0,69	0,25

Les plaquettes monocristallines de $LiY(WO_4)_2$ β étant fortement absorbantes pour les petits angles de diffraction, nous avons effectué un calcul de vérification à partir des intensités des raies mesurées sur le spectre de poudre de $LiEr(WO_4)_2$ β, qui est parfaitement cristallisé et ne présente pas d'orientations préférentielles : les atomes d'oxygène ont

été placés dans les positions qu'ils occupent dans $FeWO_4$, les positions des atomes de tungstène, de lithium et d'erbium calculées pour un facteur de reliabilité optimale R = 0,13 sont rassemblées dans le tableau.

Nous avons déterminé systématiquement les températures de transition des diverses variétés observées lorsque B est un élément des terres rares, soit à l'aide d'une chambre de diffraction X haute température, soit en effectuant des traitements thermiques prolongés à température croissante.

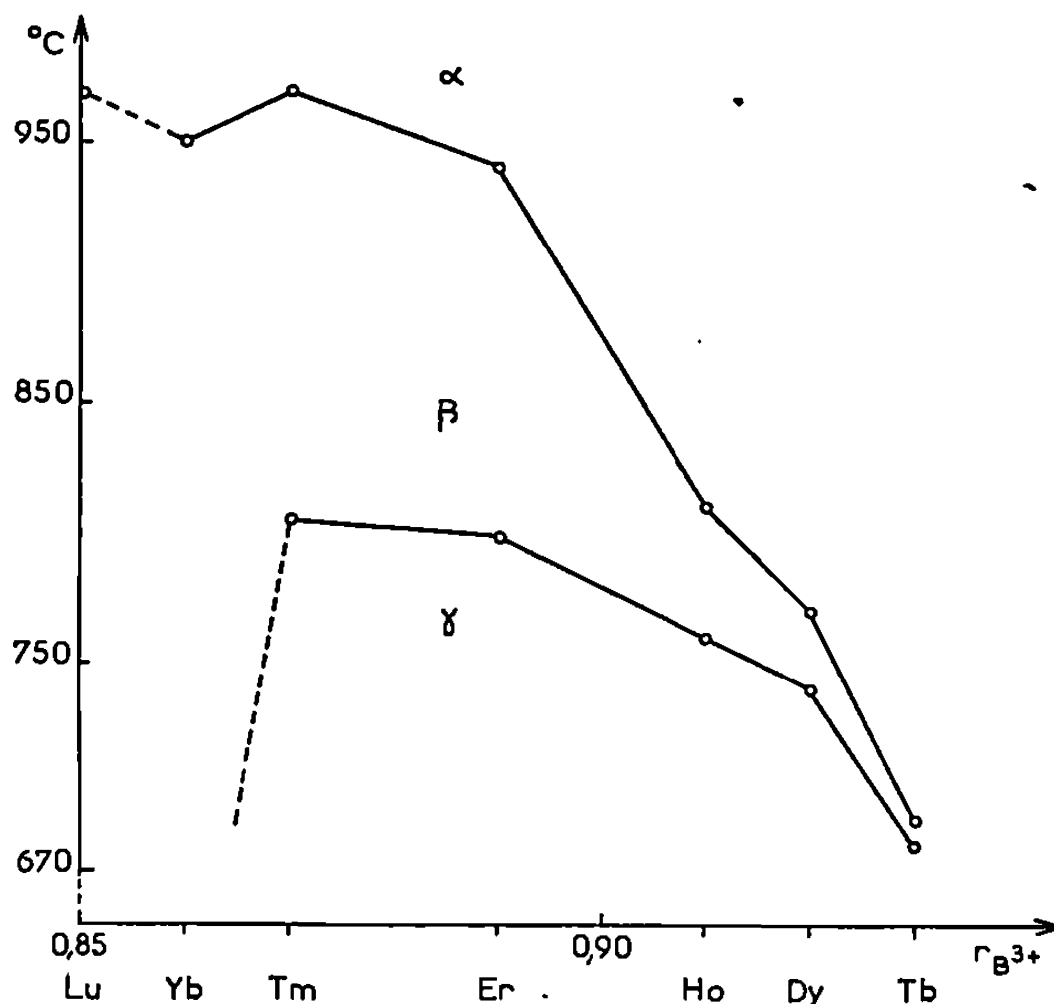


Fig. 2.

Les résultats de cette étude sont consignés à la figure 2. Les courbes délimitent les domaines de formation de α, β et γ. Seule la transformation β → α est réversible.

On constate que le domaine d'existence de la phase γ, la plus ordonnée puisque les files de cations y sont homogènes, disparaît lorsque le rayon de l'ion se rapproche de celui du lithium (0,68 Å). Nous avons préparé, à titre de vérification les variétés inédites β de $LiDy(WO_4)_2$ et $LiHo(WO_4)_2$; leurs paramètres sont les suivants :

$LiDy(WO_4)_2$:	a = 10,042 Å,	b = 5,793 Å,	c = 5,016 Å,	β = 94,56°;
$LiHo(WO_4)_2$:	a = 10,013 Å,	b = 5,792 Å,	c = 5,005 Å,	β = 94,31°.

Pour B = Yb et Lu n'existe en fait que la variété β. Celle-ci se décompose à 950 et à 970°C sans donner naissance à la scheelite.

Pour les phases $NaB(WO_4)_2$ (B = Se, Cr, Fe, Ga, In) pour lesquelles la différence de taille des cations est sensible, n'apparaît d'ailleurs que la forme γ.

La distribution des ions A et B dans les wolframites ordonnées de type II sera étudiée dans un prochain mémoire.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) D. ULKU, *Z. Kristal.*, 124, 1967, p. 192.
(2) G. LE FLEM, R. SALMON et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1431.
(3) V. K. TROUNOV et L. M. KOVBA, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 13, n° 6, 1968, p. 890.
(4) I. SPITZIN et V. K. TROUNOV, *Dokl. Akad. Naouk*, U. R. S. S., 185, n° 4, 1969, p. 854.
(5) P. V. KLEVTSOV et R. F. KLEVTSOVA, *J. of Solid State Chem.* (sous presse).

*(Service de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Une nouvelle famille de composés minéraux : les bronzes oxyfluorés de tungstène et de sodium* $Na_xWO_{3-x}F_x$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Doumerc** et **Michel Pouchard**, présentée par M. Henri Moureu.

L'action de WO_3 sur un mélange équimoléculaire de NaF et de WO_2 mène à des phases inédites de formule $Na_xWO_{3-x}F_x$ qui dérivent de WO_3. Comme pour la série Na_xWO_3 l'accroissement du taux de sodium inséré entraîne une élévation de symétrie cristalline, mais une même transformation correspond à des valeurs de x plus faibles. L'étude a permis de mettre en évidence un oxyfluorotungstate de sodium inédit de formule $Na_5W_3O_9F_5$ et de type chiolite distordu.

Les bronzes oxygénés de tungstène M_xWO_3, caractérisés par l'insertion d'ions métalliques monovalents [(1), (2)], divalents [(3), (4), (5)], trivalents (6) ou même tétravalents (7) dans un réseau de composition WO_3, ont fait l'objet de nombreux travaux (8). L'ionisation des atomes M entraîne dans le réseau l'apparition d'électrons d qui pour un taux d'insertion x suffisamment élevé sont délocalisés. La notion de bronze a été récemment étendue à des phases fluorées M_xFeF_3 (9) généralement isostructurales des phases M_xWO_3 et pour lesquelles les électrons d sont localisés.

La substitution de l'oxygène par le fluor au sein de phases $WO_{3-x}F_x$ a permis également d'abaisser le nombre d'oxydation du tungstène dans WO_3 [(10), (11)].

Un processus inverse a été utilisé dans le système NbO_2F-$KNbO_3$ (12) : la substitution du fluor par l'oxygène compensée par l'insertion simultanée de potassium permet au niobium de garder le degré d'oxydation +5 au sein de phases $K_xNbO_{2+x}F_{1-x}$.

Les bronzes oxyfluorés de tungstène et de sodium $Na_xWO_{3-x}F_x$, qui se placent dans le cadre plus général du système NaF-WO_2-WO_3, constituent des phases inédites correspondant à l'insertion de x ions Na^+ dans le réseau de l'anhydride WO_3 et à la substitution d'une quantité égale x d'atomes d'oxygène par des atomes de fluor. L'apparition de $2x$ électrons d entraîne le passage du tungstène du degré +6 au degré $+6-2x$.

Les phases $Na_xWO_{3-x}F_x$ ont été préparées par action d'un mélange équimoléculaire de fluorure NaF et d'oxyde WO_2 sur une quantité calculée de WO_3 selon le schéma réactionnel

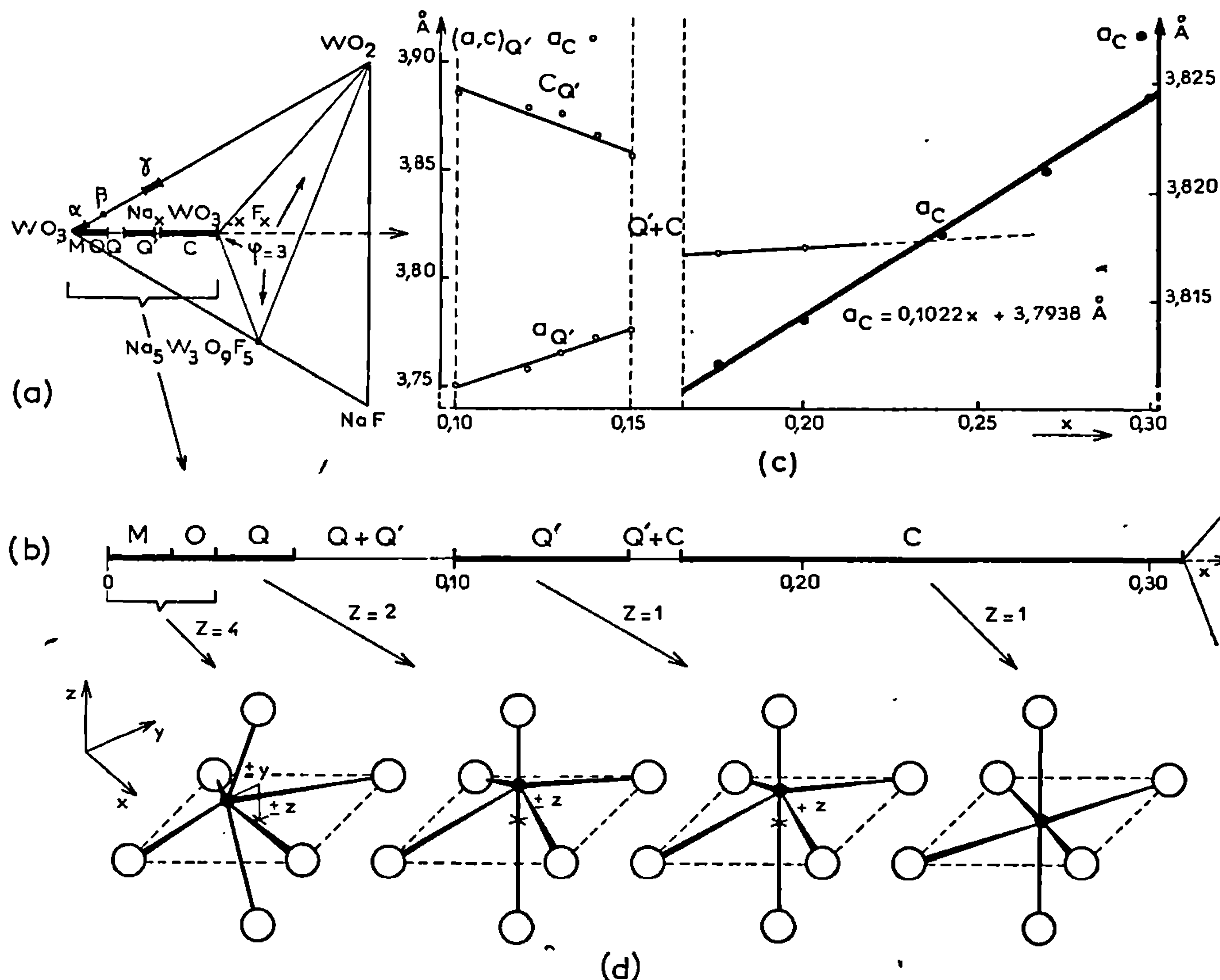


$$x\,NaF + x\,WO_2 + (1-x)\,WO_3 \rightarrow Na_xWO_{3-x}F_x.$$

La réaction de synthèse, effectuée à 800°C en tube scellé d'or afin d'éviter la volatilisation de NaF et d'oxyfluorures de tungstène susceptibles de se former transitoirement, est suivie d'une trempe brutale.

Les résultats obtenus permettent de délimiter le long de la droite de composition $Na_xWO_{3-x}F_x$ une série de domaines mono-, bi- ou triphasés (*fig.* 1 *a* et *b*) :

$0 < x < 0,02$: une phase monoclinique M qui dérive de WO_3 et dont l'angle β évolue graduellement de 90°54′ à 90° lorsque x augmente (β prend les valeurs 90°42′ ± 3′ et 90°31′ ± 3′ pour $x = 0,005$ et $x = 0,010$).



$0,02 \leq x < 0,03$: une phase orthorhombique O isotype de la variété orthorhombique, stable de 330 à 770°C, de WO_3. Les paramètres évoluent graduellement. Pour la composition limite, $x = 0,02$, $a = 7,375$ Å, $b = 7,470$ Å, $c = 3,862$ Å (Z = 4).

$0,03 \leq x \leq 0,06$: une phase quadratique Q isotype de la variété haute température ($t > 770$°C) de WO_3 et de la phase $Na_{0,10}WO_3$. Pour $x = 0,06$ les paramètres sont : $a = 5,256$ Å, $c = 3,890$ Å (Z = 2).

$0,06 < x < 0,10$: un domaine biphasé où coexistent la phase Q limite et une nouvelle phase Q′ quadratique également.

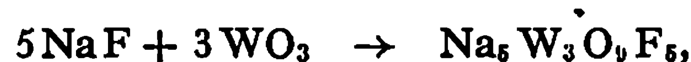
$0,10 \leq x \leq 0,15$: la phase quadratique Q′ dont les paramètres évoluent graduellement avec x (*fig.* 1 *c*). Pour $x = 0,15$, $a = 3,776$ Å, $c = 3,856$ Å (Z = 1). Bien que continue et de sens contraire la variation des paramètres n'est pas suffisante cependant pour permettre d'atteindre la

symétrie cubique. Le spectre X de Q′ montre qu'elle est isotype de la variété quadratique de $BaTiO_3$.

$0{,}15 < x < 0{,}165$: un domaine biphasé où coexistent les phases Q′ et C limites.

$0{,}165 \leqq x \leqq 0{,}31$: une phase cubique C de type perovskite lacunaire très voisine des phases homologues Na_xWO_3 ($0{,}30 \leqq x \leqq 1$) et dont le paramètre évolue régulièrement avec x : $a_C = 0{,}1022\,x + 3{,}7938$ Å (*fig.* 1*c*).

$0{,}31 < x < 0{,}625$: on n'observe plus de phase $Na_xWO_{3-x}F_x$ au-delà de $x = 0{,}31$. $Na_{0,31}WO_{2,69}F_{0,31}$ coexiste avec l'oxyde WO_2 et une phase inédite de composition $Na_5W_3O_9F_5$ qu'on peut obtenir pure par la réaction



$$5NaF + 3WO_3 \rightarrow Na_5W_3O_9F_5,$$

$Na_5W_3O_9F_5$ dérive de la chiolite $Na_5Al_3F_{14}$. Le dédoublement de certaines raies ($12\bar{1}$ et 121, $20\bar{2}$ et 202) dû à une distorsion monoclinique de la maille quadratique élémentaire ($a = c = 7{,}386$ Å, $b = 10{,}620$ Å, $\beta = 90°48'$, $Z = 2$) impose le doublement de cette maille ($Z = 4$) et le passage à une symétrie orthorhombique avec les paramètres : $a' = 10{,}518$ Å, $b' = 10{,}620$ Å $c' = 10{,}372$ Å. Pour $x = 0{,}625$ la phase cubique C disparaît; seuls coexistent alors l'oxyde WO_2 et l'oxyfluorotungstate de sodium.

La comparaison de la série Na_xWO_3 avec celle des bronzes oxyfluorés $Na_xWO_{3-x}F_x$ montre que dans cette dernière les domaines d'existence des phases homologues M, O, Q et C sont beaucoup plus étroits et correspondent à des valeurs de x beaucoup plus faibles : si le taux en ions Na^+ insérés joue un rôle important dans l'évolution cristallographique du système, le nombre $2x$ d'électrons transférés au réseau semble donc constituer également une donnée importante (tableau).

TABLEAU.

Série.	Limite inf. x de C.	Électron d par W.	Paramètres cristallins (Å).	Variation $a_C = f(x)$.
Na_xWO_3	0,30 ([2])	0,30	$a_C = 3{,}810$	$a_C = 0{,}0820\,x + 3{,}7845$ Å
$Na_xWO_{3-x}F_x$ ...	0,165	0,33	$a_C = 3{,}811$	$a_C = 0{,}1022\,x + 3{,}7938$ Å

Ce n'est certainement pas la seule, puisque les variations linéaires des paramètres homologues des deux séries correspondent à des pentes qui ne sont ni égales ni doubles. On notera également dans le système oxyfluoré l'absence d'une phase quadratique à tunnels de sections pentagonales et carrées du type Magnéli ([13]). Dans les deux séries l'augmentation de x entraîne le passage progressif de la symétrie monoclinique de WO_3 à la symétrie cubique perovskite. La figure 1 *d* résume l'évolution des octaèdres WO_6 sous l'influence des déplacements coopératifs des atomes de tungstène; cette évolution entraîne celle de la multiplicité de la maille.

Comme les bronzes oxygénés de tungstène, les bronzes oxyfluorés, bien que thermiquement beaucoup moins stables, sont caractérisés par une grande inertie chimique.

La susceptibilité magnétique de la phase cubique caractérise un paramagnétisme de Pauli comme celui observé pour Na_xWO_3 cubique. Ce résultat implique une conductivité métallique que l'absence de monocristaux de taille suffisante ne nous a pas encore permis de vérifier ([14]), ([15]).

(*) Séance du 2 février 1970.

([1]) A. S. Ribnick, B. Post et E. Banks, *Non-stœchiometric compounds* (*Advances in chemistry series*, 39, American Chemical Society, 1963, p. 243).

([2]) B. H. Brown et E. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1964, p. 963.

([3]) D. Vandeven, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 288.

([4]) D. Vandeven et M. Pouchard, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 376.

([5]) L. E. Conroy et Toshio Yokokawa, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 994.

([6]) W. Ostertag; *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 758.

([7]) W. Ostertag et C. V. Collins, *Mat. Res. Bull.*, 2, 1967, p. 217.

([8]) P. Hagenmuller, *Tungsten bronzes, Vanadium bronzes and related compounds, Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon, 1970.

([9]) A. Tressaud, R. de Pape, J. Portier et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

([10]) A. Wold, Communication privée.

([11]) A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 1764.

([12]) R. de Pape, G. Gauthier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 803.

([13]) A. Magneli, *Arkiv. Kemi*, 1, 1949, p. 269.

([14]) En cours de publication, nous avons eu connaissance des travaux de J. C. Gulick et M. J. Sienko (*J. Solid State Chem.* 1, 1970, p. 195) mentionnant des phases homologues $K_xWO_{3-x}F_x$.

([15]) La Direction des Recherches et des Moyens d'Essais nous a aidés matériellement dour ce travail.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les pyridotropolones*. Note (*) de MM. **Guy Queguiner**, **Claude Fugier** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié l'action de la méthoxyacétone et de l'hydroxyacétone sur la diformyl-3.4 pyridine. La pyrido-[4.3-*d*] tropolone, son éther méthylique et l'éther méthylique de la pyrido-[3.4-*d*] tropolone ont été isolés.

Le remplacement du noyau benzénique de la benzotropolone par un noyau pyridinique conduit à envisager quatre isomères que, par analogie, on peut appeler des pyridotropolones. Cependant les règles classiques de nomenclature des hétérocycles à noyaux condensés nous imposent de considérer ces composés comme des dérivés des deux 7 H-cyclohepta-pyridines possibles.

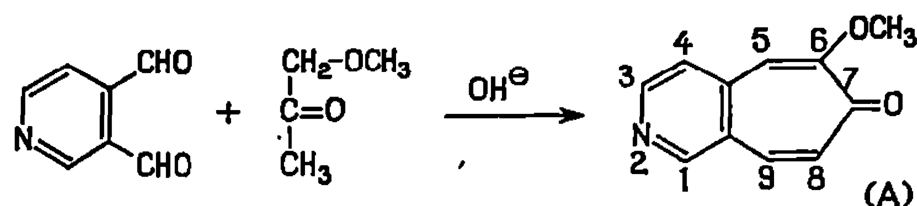
L'inconvénient est que cette dernière appellation ne suggère pas à la seule lecture l'existence du cycle de la tropolone. Aussi désignerons-nous systématiquement chaque produit par les deux nomenclatures qui peuvent lui être appliquées.

Nous avons déjà étudié l'action de la méthoxyacétone et de l'hydroxyacétone sur la diformyl-2.3 pyridine ([1]).

Dans ce qui suit nous décrivons l'une des deux pyridotropolones et les deux méthoxytropones que l'on peut préparer à partir de la diformyl-3.4 pyridine.

1. Éthers méthyliques des pyrido-[3.4-*d*] et [4.3-*d*] tropolones ou méthoxy-8 et méthoxy-6 oxo-7 7 H-cyclohepta-[*c*]-pyridines. — L'action de la méthoxyacétone ([2]) sur la diformyl-3.4 pyridine ([3]) en milieu aqueux et en présence de soude nous a permis d'obtenir l'éther méthylique de la pyrido-[4.3-*d*] tropolone (A).

Solide blanc. F 180°C.

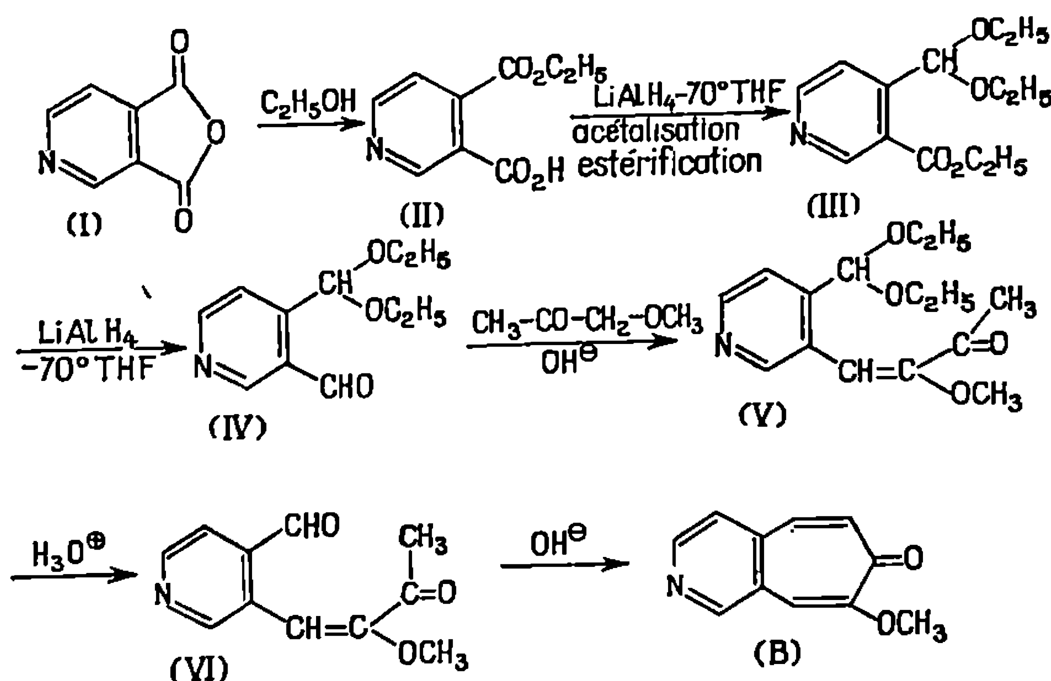


Analyse : $C_{11}H_9NO_2$, calculé %, C 70,58; H 4,84; N 7,48; trouvé %, C 70,3; H 4,9; N 7,4.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_1, $8{,}97.10^{-6}$; H_3, 8,72; H_4, 7,53; H_9, 7,68; H_8, 7,08; $J_{98} = 13$ Hz; H_5, 6,90; H(OCH_3), 4,06.

Nous avons synthétisé de manière univoque l'éther méthylique de la pyrido-[3.4-*d*] tropolone (B), ce qui nous donne une confirmation de la structure de l'éther (A).

L'action de l'alcool sur l'anhydride cinchoméronique (I) [(4), (5)] permet d'obtenir l'acide éthoxycarbonyl-4 pyridine carboxylique-3 (II). Ce dernier est réduit par l'hydrure d'aluminium et de lithium dans le THF à $-70°C$, puis acétalisé et estérifié; on accède ainsi à la diéthoxyméthyl-4 pyridine carboxylate d'éthyle-3 (III).



Analyse : $C_{13}H_{19}NO_4$, calculé %, C 61,66; H 7,51; N 5,53; trouvé %, C 61,9; H 7,5; N 5,4.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_2, 9,03.10⁻⁶; H_6, 8,76; H_5, 7,71; H(CH acétal), 6,18; H(CH_2 ester), 4,42; H(CH_2 acétal), 3,64; H(CH_3 ester), 1,42; H(CH_3 acétal), 1,22.

Après réduction de la diéthoxyméthyl-4 pyridine carboxylate d'éthyle-3 par l'hydrure d'aluminium et de lithium dans le THF à — 70°C, on isole la diéthoxyméthyl-4 formyl-3 pyridine (IV).

Analyse : $C_{11}H_{15}NO_3$, calculé %, C 63,15; H 7,18; N 6,70; trouvé %, C 62,9; H 7,4; N 6,6.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H(CHO), 10,56.10⁻⁶; H_2, 9,08; H_6, 8,84; H_5, 7,68; H(CH acétal), 6,03; H(CH_2 acétal), 3,70 et 3,72; H(CH_3 acétal), 1,25.

La méthoxyacétone condensée en milieu basique sur la diéthoxyméthyl-4 formyl-3 pyridine donne le composé (V) qui est hydrolysé par l'acide chlorhydrique aqueux en un aldéhyde (VI) dont le spectre de résonance magnétique nucléaire confirme la structure.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H(CHO), 10,25.10⁻⁶; H_2, 9,21; H_6, 8,87; H_5, 7,75; H(CH=C), 7,50; H(OCH_3), 3,70; H($COCH_3$), 2,50.

(VI), soumis à l'action d'une solution méthanolique de soude donne l'éther méthylique de la pyrido-[3.4-*d*] tropolone (B).

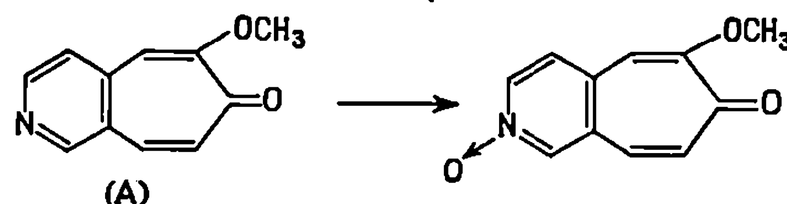
Solide blanc. F 145°C.

Analyse : $C_{11}H_9NO_2$, calculé %, C 70,58; H 4,84; N 7,48; trouvé %, C 70,6; H 4,8; N 7,3.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_1, 9,05.10⁻⁶; H_3, 8,71; H_4, 7,53; H_5, 7,58; H_6, 7,15; J_{56} = 13 Hz; H_9, 7,05; H(OCH_3), 4,05.

Spectre R. M. N. (C_6D_6, δ/TMS) : H_1, 8,70.10^{-6}, H_3, 8,45; H_4, 6,68; H_5, 6,93; H_6, 6,59; J_{56} = 13 Hz; H_9, 6,38; H(OCH_3), 3,32.

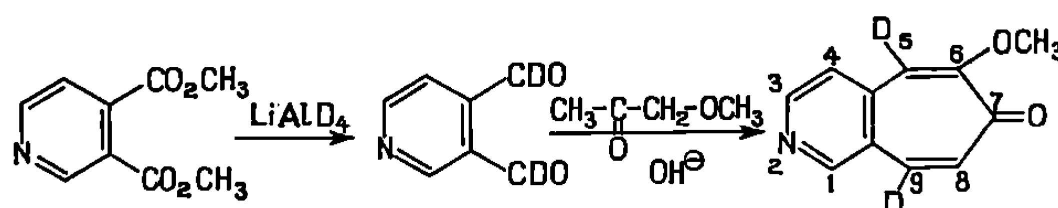
Le N-oxyde de l'éther méthylique de la pyrido-[4.3-*d*] tropolone est obtenu par action de l'acide monoperphtalique sur (A). Solide jaune pâle. F 235°C.



Analyse : $C_{11}H_9NO_3$, calculé %, C 65,01; H 4,43; N 6,80; trouvé %, C 64,8; H 4,6; N 6,5.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_1, 8,57.10^{-6}; H_3, 8,32; H_4, 7,55; H_9, 7,42; H_8, 7,11; J_{98} = 13 Hz; H_5, 6,89; H(OCH_3), 4,03.

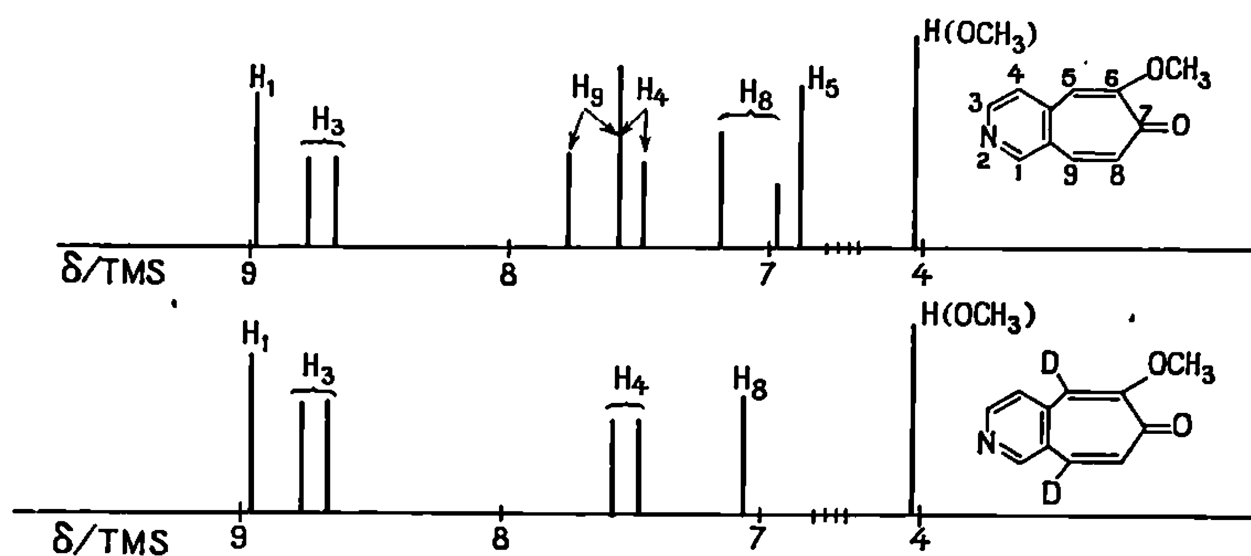
2. Éther méthylique de la dideutério-5.9 pyrido-[4.3-*d*] tropolone ou dideutério-5.9 oxo-7 méthoxy-6 7 H-cyclohepta-[*c*]-pyridine. — On réduit la pyridine dicarboxylate-3.4 de méthyle par le deutériure d'aluminium et de lithium. Sur la dideutérioformyl-3.4 pyridine



ainsi formée, on fait agir la méthoxyacétone en milieu aqueux et en présence de soude. On obtient l'éther méthylique de la dideutério-5.9 pyrido-[4.3-*d*] tropolone. Solide blanc. F 180°C.

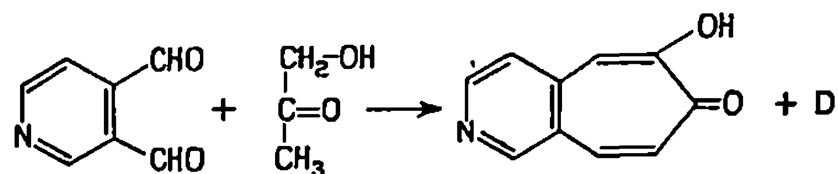
Analyse : $C_{11}H_7D_2NO_2$, calculé %, C 69,84; H 5,82; N 7,41; trouvé %, C 69,7; H 6,3; H 7,2.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire permet d'identifier sans équivoque les signaux des protons des éthers méthyliques des pyrido tropolones; aussi schématisons-nous les spectres R. M. N. de l'éther méthylique de la pyrido-[4.3-*d*] tropolone et de son homologue dideutérié.



3. Pyrido-[4.3-*d*] tropolone (oxo-7 hydroxy-6 7 H-cyclohepta-(*c*)-pyridine). — L'action de l'hydroxyacétone sur la diformyl-3.4 pyridine en milieu faiblement basique conduit à un mélange de pyrido-[4.3-*d*]

tropolone (C) et d'un produit (D) dont la structure n'a pas été rigoureusement démontrée. Toutefois, il semble qu'il s'agisse de l'homologue pyridinique du phtiocol [6] obtenu par action de l'hydroxyacétone sur l'orthophtalaldéhyde.



La pyrido-[4.3-*d*] tropolone (C) est un solide blanc. F 230°C.

Analyse : $C_{10}H_7NO_2$, calculé %, C 69,36; H 4,07; N 8,09; trouvé %, C 69,1; H 4,1; N 8,1.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$ δ/TMS) : H_1, 9,15.10^{-6}; H_3, 8,82; H_4, 7,6; H_9, 8,0; H_8, 7,35; J_{98} = 13 Hz; H_5, 7,52.

La structure de la pyrido-[4.3-*d*] tropolone a été démontrée comme suit : on fait agir le diazométhane sur la pyrido-[4.3-*d*] tropolone présumée, et on obtient son éther méthylique qui est identifié au composé (A) précédemment décrit.

(*) Séance du 22 décembre 1969.

[1] C. Fugier, G. Quéguiner et P. Pastour, *Comptes rendus*, 269, 1969, p. 925.
[2] W. Reppe, *Ann.*, 596, 1955, p. 61, 62 et 74.
[3] G. Quéguiner et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1968, p. 4117.
[4] H. Strache, *Monatsch. chim.*, 1890, p. 133; L. Thunus et Dejardin-Duchene, *J. Pharm. Belg.*, 24, 1969.
[5] G. Quéguiner et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1969, p. 3678.
[6] D. S. Tarbell, G. P. Scott et A. D. Kemp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 379.

(*Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen, 76-Mont-Saint Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et étude physicochimique de quelques dioximes de diacyl-1.2 hydrazides et diacyl-1.2 azoïques.* Note (*) de

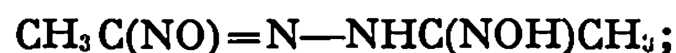
MM. **Joseph Armand**, **Philippe Bassinet** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Champetier.

Wieland et Hess ([1]) avaient synthétisé un dérivé 1 auquel ils avaient attribué la formule HC (NOH) NHNHC (NOH) H, selon la réaction


(A) $2\,HC(NOH)NH_2 + NH_2NH_2 \rightarrow HC(NOH)NHNHC(NOH)H + 2\,NH_3$.

Par oxydation à l'eau de brome ils passaient au dérivé 2 qu'ils écrivaient HC (NO)=N—NHC (NOH) H. L'un de nous a montré ([2]) par l'emploi de méthodes physicochimiques (polarographie, pK, spectre ultraviolet) que la formule de 1 était correcte mais que 2 en fait était un azoïque HC (NOH) N=NC (NOH) H.

Par ailleurs Meyer et Constam ([3]) avaient synthétisé, par réduction duplicative de $CH_3C(NOH)NO_2$ à l'aide d'amalgame de sodium, un dérivé 3 auquel Wieland ([4]) avait attribué la formule


$CH_3C(NO)=N—NHC(NOH)CH_3$;

nous allons montrer que là encore il s'agit en fait de l'azoïque $CH_3C(NOH)N=NC(NOH)CH_3$.

Nous avons tenté, dans un but de généralisation, différentes synthèses de dérivés du type RC(NOH)NHNHC(NOH)R′ et RC(NOH)N=NC(NOH)R′ (R = ou ≠ R′) ce qui nous a permis de préparer les dérivés 4 et 5 :


4 : $CH_3C(NOH)NHNHC(NOH)H$ et 5 : $CH_3C(NOH)N=NC(NOH)H$

et étudié les propriétés physicochimiques de 1, 2, 3, 4 et 5.

I. Essais de préparation. — *a.* La réaction (A) s'effectuant avec un bon rendement nous avons tenté de la généraliser, mais sans succès. En effet ni $CH_3C(NOH)NH_2$, ni $C_6H_5C(NOH)NH_2$, ni $C_6H_5CH_2C(NOH)NH_2$ ne fournissent l'hydrazoïque attendu.

b. La réduction duplicative des acides nitroliques $RC(NO_2)NOH$ (R = alcoyle) selon ([3]) ou ([4]) est malaisée et son rendement est inférieur à 10 %. Dans le cas où R = CH_3 des électrolyses à potentiel contrôlé dans la soude 2 N, à 0° (C = 0,4 M; E = — 1,35 V) suivies d'acidification, extraction à l'éther et évaporation nous ont permis d'obtenir 3 avec des rendements du même ordre mais une mise en œuvre plus simple.

c. L'oxydation duplicative d'amides ou d'hydrazides fournissant les azoïques RCON=NCOR, nous avons oxydé (I_2, NaOCl, etc.) les oximes correspondantes sans obtenir le résultat attendu. D'autre part. les phénylhydrazones d'aldéhyde donnant facilement par nitrosation les dérivés

$RC(NOH)N{=}N{-}C_6H_5$ nous avons fait réagir divers agents nitrosants sur $C_6H_5CH_2N{=}NCH_2C_6H_5$ puis sur $C_6H_5CH{=}NNHC(NOH)C_6H_5$, sans résultat également.

d. L'un de nous ([5]) ayant montré que certaines bases (NH_2OH, $NH_2CONHNH_2$, $C_6H_5NHNH_2$) réagissent avec les amidoximes selon



$$RC(NOH)NH_2 + R'NH_2 \rightarrow RC(NOH)NHR' + NH_3$$

nous avons pensé faire réagir les bases R'C (NOH) $NHNH_2$. Pour cela nous avons préparé $C_6H_5C(NOH)NHNH_2$ 6 et $CH_3C(NOH)NHNH_2$ 7 par action de NH_2NH_2, H_2O sur $R{-}C{\equiv}N{\rightarrow}O$ ([6]). 6 et 7 sont des bases faibles (pK = 4,8 et 5,8 à 20° et $\mu \simeq 0,1$) peu stables en milieu aqueux et présentant une vague anodique de $2\mathcal{F}$ environ de $E_{1/2}$ voisins (exemple : pH 6,5 : $E_{1/2} = -0,08$ et $+0,01$ V).

Nous n'avons pas obtenu les hydrazides attendus en mettant en présence 6 avec différentes amidoximes $RC(NOH)NH_2$ (R = H, CH_3, C_6H_5) ou 7 en présence d'acétamidoxime ou de benzamidoxime. Par contre 7 réagit avec HC (NOH) NH_2 de la façon prévue. On dissout 0,6 g de HC (NOH) NH_2 et 1,8 g de 7 dans 5 ml de HCl 2 N. La solution est laissée 45 mn à 20° puis 2 h à 0°. On filtre le solide qui s'est déposé et qui est un mélange de 1 et de 4. Le filtrat est abandonné 4 h à 0°. On filtre à nouveau : le solide blanc recueilli est lavé à l'eau glacée, au méthanol puis à l'éther. On obtient ainsi 150 mg de $CH_3C(NOH)NHNHC(NOH)H$ 4 très pur. L'analyse et les propriétés physicochimiques de 4 (*voir* plus loin) sont en accord avec la formule proposée. Il en est de même de $CH_3C(NOH)N{=}NC(NOH)H$ 5 obtenu en oxydant 4 par KIO_4.

En conclusion la réaction (A) pour R = H et la réduction duplicative des acides nitroliques lorsque R = alcoyle sont actuellement les seules voies d'accès aux azoïques symétriques RC (NOH) N=NC (NOH) R. L'action de $CH_3C(NOH)NHNH_2$ sur HC (NOH) NH_2 a permis d'obtenir le premier azoïque dissymétrique, cette réaction étant probablement généralisable lorsque CH_3 est remplacé par un autre groupe alcoyle.

II. Propriétés physicochimiques. — On a examiné le comportement polarographique, les spectres ultraviolets, les spectres R. M. N. (tracés dans DMSO d_6 sur « Varian » A60 avec le TMS comme référence interne) et mesuré les pK (t = 20°; $\mu \simeq 0,1$; précision $\pm 0,1$).

a. Hydrazoïques RC (NOH) NHNHC (NOH) R'. — Le dérivé 4 présente une vague polarographique anodique de $2\mathcal{F}$ environ de $E_{1/2}$ très proches de ceux de 1 ([2]), correspondant à l'oxydation en 5. Les spectres de R. M. N. de 1 et 4 correspondent tout à fait aux formules proposées. Pour 1 on note un doublet (2 protons) à $6,60.10^{-6}$, un doublet (2 protons) à $7,63.10^{-6}$ et un signal large à $9,25.10^{-6}$ (2 protons). L'addition de D_2O transforme le premier signal en singulet et fait disparaître les autres. Le premier est attribué à $\underline{H}_A{-}C{-}N{-}H_B$ couplé avec H_B (J_{AB} = 8 c/s), le second à $N\underline{H}$

et le dernier à N—O—H. On voit que les deux protons H_A sont équivalents : ceci montre que les deux groupes NOH sont disposés de façon semblable, vraisemblablement anti-H, car le déplacement chimique de H_A est voisin de celui de H—C de HC (NOH) NH_2 de structure anti-H certaine. Pour 4 on note un singulet à $1,71.10^{-6}$ (3 protons), un massif centré à $7,60.10^{-6}$ (2 protons), un massif centré à $9,25.10^{-6}$ (2 protons) et un doublet à $6,61.10^{-6}$ (1 proton) attribuables à CH_3, N—H, N—O—H H_A—C—N—H_B ce dernier étant couplé (J_{AB} = 8 c/s). On en déduit que le groupe oxime voisin de H—C est également anti-H et que le groupe voisin de CH_3 est soit syn soit anti.

b. *Azoïques* RC (NOH) N=NC (NOH) R'. — α. Le spectre R. M. N. de 2 exclut définitivement la formule de Wieland et Hess ([4]) et confirme la formule HC (NOH) N=NC (NOH) H. On note un singulet (2 protons) à $8,68.10^{-6}$ attribué à H—C et un signal fin à $12,85.10^{-6}$ (2 protons) attribué à N—O—H. Les deux H—C étant équivalents on en déduit que la formule est symétrique les groupes oxime étant tous les deux soit syn-H soit anti-H. Par ailleurs, la faible valeur obtenue (1,1 debye) pour le moment dipolaire montre qu'il s'agit d'un azoïque *trans* ([7]), le spectre R. M. N. démontrant la présence d'un seul isomère.

β. Comme 2 les dérivés 3 et 5 présentent une vague cathodique de 2 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ voisins de ceux de la vague de 2 ([3]). Au-delà de pH 10 les vagues sont déformées; entre pH 3 et 10 on a pour 3, $E_{1/2}$ = 0,22 — 0,06 pH.

2, 3 et 5 sont des biacides faibles dont les pK, mesurés par spectrophotométrie, sont respectivement 7,3 et 9,3 pour 2, 8,0 et 9,8 pour 3 et 7,7 et 9,5 pour 5.

Les spectres ultraviolets des dérivés 2, 3 et 5 ont la même morphologie : dans le méthanol on note une bande intense de λ_{max} respectivement 294 nm (22 500), 293 nm (20 500), 294 nm (23 000) et une bande de faible intensité, caractéristique des azoïques, de λ_{max} respectivement 400 nm (190), 424 nm (160), 413 nm (180). Les mono et bi-ions présentent également des spectres comparables pour les trois composés.

Ces résultats démontrent clairement que les structures des trois composés sont semblables aussi bien en ce qui concerne l'isomérie *cis-trans* du groupe azoïque (les composés doivent être tous les trois *trans*) que l'isomérie syn-anti des groupes oximes (les groupes oximes doivent être tous soit syn soit anti vis-à-vis du groupe —N=N—). Les spectres de R. M. N. confirment ce point de vue.

En effet pour 3 on note un seul singulet de six protons à $2.05.10^{-6}$ (CH_3) et un signal fin de deux protons à $12,47.10^{-6}$ (O—H) : ceci exclut la formule de Wieland ([4]) et démontre la symétrie de la molécule. Pour 5 on note un singulet de trois protons à $2,04.10^{-6}$ (CH_3), un singulet de un proton à $8,65.10^{-6}$ (H—C) et un signal large de deux protons à $12,7.10^{-6}$ (O—H) : on voit que δ_{CH_3} pour 5 est voisin de celui de 3 de même que δ_{H-C} est

voisin de celui de 2 ce qui est bien en accord avec une même configuration des groupes oximes pour les trois composés.

Nous poursuivons l'étude de ces dérivés, en particulier leur dégradation chimique en milieu aqueux et leurs transformations photochimiques. Dans le cas de 3 la lumière du jour provoque une réaction photochimique rapide ce qui nécessite des précautions pour les études physicochimiques.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) H. Wieland et H. Hess, *Chem. Ber.*, 42, 1909, p. 4187-4188.
(2) J. Armand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1665-1666.
(3) V. Meyer et J. Constam, *Liebigs Annalen*, 214, 1882, p. 329.
(4) H. Wieland, *Liebigs Annalen*, 353, 1907, p. 68-73.
(5) J. Armand, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 592.
(6) Ch. Grundmann, *Fortsch der Chem. Forsch.*, Bd 7, Heft 1, Springer Verlag, Berlin, 1966, p. 62.
(7) D. M. Bertin, P. Bassinet, J. Armand et H. Lumbroso (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences de Paris,
8, *rue Cuvier,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'organozinciques mixtes homologues, par réaction d'organomagnésiens avec des organozinciques α-halogénés.* Note (*) de M. **Thierry Chaudron**, Mme **Annie Sekera** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Henri Normant.

Cette « homologation » s'effectue à la température ambiante, en solution dans l'éther. Les auteurs indiquent les rendements en R—$(CHR')_n$—ZnX', obtenus à partir de R—MgX et R'—CHX'_2 + Zn, *n* étant égal à 1, 2 ou 3. On peut envisager un mécanisme réactionnel qui ne fait pas intervenir de molécules libres du carbène R'CH.

Le travail dont nous indiquons les résultats dans cette Note a été entrepris en vue de préciser notre explication de là formation de toluène, ainsi que de sulfure de méthyle et de *p*-tolyle, dans la réaction du diméthylsulfoxyde avec le bromure de phénylmagnésium, formation qu'il nous avait paru plausible d'attribuer à la décomposition carbénoïdique partielle d'un endométhylure de sulfonium intermédiaire, en relation avec la nature du solvant et avec une purification imparfaite du magnésium ([1]). Pour prouver la validité de cette hypothèse, nous nous sommes proposé d'examiner quel serait, vis-à-vis des organomagnésiens, le comportement d'organozinciques mixtes, caractérisés par la présence d'un halogène et d'un atome de zinc fixés sur le même atome de carbone et réputés typiquement carbénogènes parce qu'ils conduisent par exemple au norcarane en fixant un groupement méthylénique sur la double liaison du cyclohexène ([2]). J. Villieras a décrit récemment ([3]) la préparation de réactifs de Grignard *gem*-halogénés analogues, par un échange halogène-magnésium à basse température. Il a observé que leur action sur des magnésiens aliphatiques saturés permet, par récurrence, d'obtenir, après hydrolyse, des hydrocarbures saturés homologues.

TABLEAU.

	(*a*).		Rendements (*) en R—$(CHR')_n$—H (%).		
R—MgX.	R'.	X'.	*n* = 1.	*n* = 2.	*n* = 3.
CH_3—$(CH_2)_7$—Br	H	I	17,5	7	Traces (**)
C_6H_5—Br	H	I	49	31	8
C_6H_5—Br	H	Br	41	–	–
C_6H_5—CH_2—Cl	H	I	53	3	Traces (**)
C_6H_5—CH_2—CH_2—Br	H	I	Traces (**)	–	–
C_6H_5—Br	CH_3	I	»	–	–
C_6H_5—CH_2—Cl	CH_3	I	41	–	–

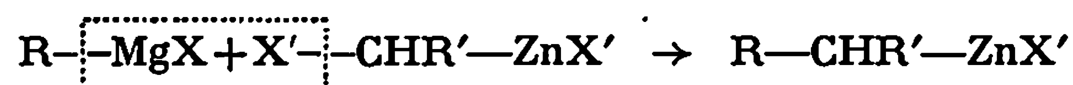
(*a*) X'—CHR'—ZnX'.

(*) Calculés par rapport à l'organozincique après dosage de ce dernier.

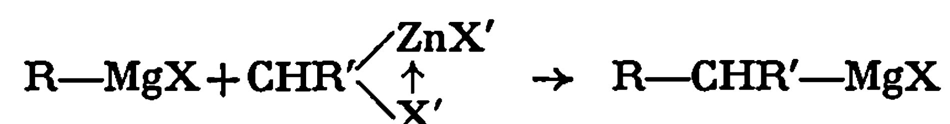
(**) Identifiées, mais non dosées.

Nous avons constaté que les organozinciques *gem*-halogénés, beaucoup plus stables à la température ambiante, sont, eux aussi, utilisables pour ajouter un, deux ou trois chaînons méthyléniques au carbanion d'un magnésien aliphatique ou aromatique (voir le tableau).

On peut envisager deux mécanismes réactionnels qui n'impliquent pas la formation de molécules libres du carbène : CHR', R' étant un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné : le premier (I) est analogue à la condensation de Wurtz classique :



avec élimination de l'halogénure de magnésium; le second (II) est une attaque nucléophile par l'anion du magnésien, selon Villieras :



avec, dans notre cas, une élimination d'halogénure de zinc.

En réalité, la solution obtenue ne réagit pas avec l'acétate d'éthyle : elle renferme donc un organozincique. C'est le mécanisme (I) qui paraît devoir être retenu, à moins que l'organomagnésien, formé selon (II) en même temps qu'un halogénure de zinc, ne donne immédiatement l'organozincique mixte correspondant. Cette dernière hypothèse peut être écartée, car nous avons vérifié que le bromure de benzylmagnésium se condense avec l'acétate d'éthyle, même en présence d'iodure de zinc simultanément introduit dans le magnésien, alors que si l'on ajoute au magnésien du bromobenzène un mélange d'iodure d'iodométhylzinc et d'acétate d'éthyle, ce dernier n'entre pas en réaction. Cet ensemble de résultats exclut la formation transitoire d'un magnésien lors de l'homologation. La seconde expérience montre, en outre, que l'action du zincique *gem*-halogéné sur le magnésien du bromobenzène est extrêmement rapide, puisque ce magnésien est complètement transformé en zincique homologue sans avoir le temps de réagir avec l'acétate d'éthyle.

Les organozinciques mixtes α-halogénés ont été préparés par action de *gem*-dihalogénoalcanes sur le couple zinc-cuivre, dans l'oxyde d'éthyle à la température ambiante ([4]).

Divers solvants ont été expérimentés : le *p*-xylène et l'hexaméthylphosphotriamide suppriment complètement la fixation du méthylène sur l'anion du magnésien, contrairement aux résultats obtenus par Villieras dans le cas des magnésiens *gem*-halogénés. L'éther *n*-dibutylique et le tétrahydrofuranne abaissent les rendements; le meilleur est obtenu avec l'éther diéthylique. Une élévation de température, réalisée en portant le mélange réactionnel dans l'oxyde d'éthyle à reflux, ou en changeant le solvant, abaisse les rendements : elle favorise la dimérisation du radical R ou des radicaux provenant de l'homologation de ce dernier.

L'utilisation de magnésium purifié par zone fondue ne modifie pas, dans cette réaction, la nature des produits obtenus.

Divers hydrocarbures *gem*-dihalogénés ont été mis en œuvre, mais nous avons constaté que c'est le diiodométhane qui donne les meilleurs résultats. L'organozincique obtenu à partir du diiodo-1.1 éthane (5) donne seulement du propylbenzène, après réaction avec le chlorure de benzylmagnésium et hydrolyse.

Le mode opératoire que nous avons utilisé est le suivant, dans le cas du bromure de phénylmagnésium : on prépare ce magnésien en faisant réagir 1,2 g (0,05 mole) de magnésium bisublimé dans 40 cm^3 d'éther diéthylique avec 7,8 g (0,05 mole) de bromobenzène. Le couple Zn-Cu est préparé suivant la méthode décrite par Shank et Shechter (6). On agite continuellement la solution éthérée d'organozincique obtenue selon la méthode d'Emschwiller (4) et on ajoute le réactif de Grignard, dans un courant d'azote, sans chauffage. Le mélange est ensuite hydrolysé par une solution saturée de chlorure d'ammonium.. La phase éthérée est analysée par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'une colonne dont le remplissage est constitué par 20 % de cyanosilicone sur « chromosorb W 60/80 ». L'identification des divers produits de la réaction est effectuée par la méthode de l'étalon interne.

L'homologation peut se produire trois fois, mais les meilleurs rendements correspondent à l'accrochage d'un seul groupement méthylénique. On n'a pas besoin d'opérer à une très basse température comme dans la méthode de Villieras. Il convient cependant d'insister sur le fait que l'on obtient un *organozincique* mixte homologue et non le magnésien correspondant, beaucoup plus réactif.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) Th. Chaudron et A. Sekera, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 277.
(2) H. E. Simmons et R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4256.
(3) J. Villieras, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1511 et 1520.
(4) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1555.
(5) R. C. Neuman et M. L. Rahm, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1857.
(6) R. S. Shank et H. Shechter, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1825.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des solvants sur le degré de trimérisation et les paramètres de R. M. N d'aldimines* $H_2C{=}N{-}R$. Note (*) de MM. BERNARD MAUZÉ, JACQUES PORNET, Mmes MARYVONNE-L. MARTIN et LÉONE MIGINIAC, présentée par M. Henri Normant.

L'influence plus ou moins notable exercée par les solvants protiques et aprotiques sur le degré de trimérisation et les paramètres R. M. N. d'aldimines $CH_2{=}N{-}R$ est mise en évidence et analysée en fonction de la constante diélectrique de ces solvants et de leur aptitude à donner une solvatation spécifique.

Nous avons déjà examiné par R. M. N. l'aptitude d'aldimines



R'—CH=N—R, Ar—CH=N—R et Ar—CH=N—Ar

à former des liaisons par pont hydrogène avec $HCCl_3$; ce travail avait pour but de préciser les relations éventuelles entre la basicité des aldimines et leur comportement vis-à-vis des organométalliques [(1), (2)]. Les aldimines $CH_2{=}N{-}R$ présentant des propriétés particulières, nous les avons étudiées séparément dans le but de prévoir notamment les meilleures conditions pour la synthèse organométallique (3).

ÉTUDE DES PRODUITS PURS. — Les aldimines $CH_2{=}N{-}R$ sont préparées selon (4) ; en réalité, ces produits n'existent généralement pas sous forme de monomères mais sous forme de trimères cycliques (6), lesquels sont pratiquement inertes vis-à-vis des organométalliques, même dans des conditions réactionnelles assez dures (2).

C'est ainsi que l'aldimine $CH_2{=}N{-}CH_3$ ($É_{760}$ 166°C) est trimérisée à température ordinaire (7) et pratiquement monomère au-dessus de 200°C [(7), (10)]. De même, pour les composés $CH_2{=}N{-}{}_nC_4H_9$ ($É_{20}$ 169°C) et $CH_2{=}N{-}CH(CH_3)_2$ ($É_{14}$ 114°C) on pouvait envisager une forme trimère : nous l'avons confirmé par étude des spectres infrarouges (absence de bande $CH_2{=}N{-}$) et de R.M.N. Par contre, selon (11) et (12), $CH_2{=}N{-}C(CH_3)_3$ ($É_{700}$ 65°C) serait monomère. En fait, nous avons constaté que ce produit est composé, immédiatement après distillation, d'une majorité de monomère mais qu'il évolue rapidement vers une majorité de trimère. Les résultats rassemblés dans le tableau I indiquent les variations, en fonction du temps, de l'intensité en infrarouge de la bande $>C{=}N{-}$ ainsi que les pourcentages monomère/trimère déterminés par R. M. N. Corrélativement, la valeur instantanée de l'indice de réfraction n_D^{20} varie de 1,4219 (temps 0) à 1,4610 (72 h).

En série aromatique, les aldimines


$CH_2{=}N{-}C_6H_5$ et $4\text{-}CH_3{-}C_6H_4{-}N{=}CH_2$

sont uniquement sous forme trimère ([14]). D'autre part, nous avons pu montrer que le composé $2\text{-}CH(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}N{=}CH_2$ (F 120°C) est entièrement trimère alors que le produit $2,6\text{-}(CH_3)_2{-}C_6H_3{-}N{=}CH_2$ ($É_{14}$ 92°C) est uniquement monomère.

TABLEAU I.

Temps.	Infrarouge. (1652 cm^{-1}).	R.M.N. (% mon./trim.).
0	m ([5])	90/10
15 mn	m	88/12
30 mn	m	85/15
1 h	m	83/17
2 h	f	69/31
6 h	f	58/42
12	f	50/50
24	t. f.	25/75
48	t. f.	13/87
72	t. f.	4/96

Selon cette étude, seules les aldimines $CH_2{=}N{-}R$ présentant un fort encombrement stérique au voisinage de l'atome d'azote seraient donc susceptibles d'exister, totalement ou partiellement, sous forme de monomère à température ordinaire ; ceci est en accord avec des constatations récentes ([13]) relatives à l'aldimine $2\text{-}CH_3, 6\text{-}C(CH_3)_3{-}C_6H_3{-}N{=}CH_2$.

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LE DEGRÉ DE TRIMÉRISATION. — L'influence des solvants sur le degré de trimérisation a été étudiée principalement dans le cas de l'aldimine $CH_2{=}N{-}C(CH_3)_3$. L'étude des spectres R. M. N. du produit contenant 15 à 20 % de monomère montre que la dilution ([22]) s'accompagne généralement d'une *dépolymérisation* et que celle-ci est plus ou moins accentuée selon la nature du solvant. Bien que la parfaite reproductibilité des résultats paraisse intimement liée à la pureté des solvants utilisés ([17]), nous pouvons dégager les conclusions suivantes :

— Dans les solvants *protiques* tels que $(CH_3)_3COH$ et CH_3OH, le trimère a pratiquement disparu aux fortes dilutions ; dans le cas de CH_3OH le phénomène se complique d'ailleurs de la formation du produit d'addition, $CH_3O{-}CH_2{-}NH{-}C(CH_3)_3$. Cette forte tendance à dépolymériser l'aldimine est vraisemblablement liée à la création de pont hydrogène OH...N.

— Dans les solvants *aprotiques* à *faible* (ou *moyenne*) *constante diélectrique* et *peu donneurs d'électrons* tels que $(C_2H_5)_2O$, T. H. F ([8]), CH_3COCH_3 et même $CH_3{-}C{\equiv}N$, on peut atteindre pour la plus grande dilution une dépolymérisation (évaluée par le rapport 100 × [monomère]/[monomère] + [trimère]) variant de 40 à 60 %.

— Les solvants *aprotiques* ([20]) tels que le D. M. F. et le H. M. P. T. qui possèdent à la fois une *constante diélectrique élevée* et un *caractère donneur d'électrons assez prononcé*, permettent une dépolymérisation de 75 à 90 %. Le H. M. P. T. ($\varepsilon \simeq 30$) se révèle plus efficace que le D. M. F. ($\varepsilon \simeq 37$) ou l'acétonitrile ($\varepsilon \simeq 37$) ; il semble donc que le caractère donneur d'électrons

joue un rôle important. Dans le même ordre d'idées, nous avons constaté que le D. M. E. ($\varepsilon \simeq 7$) est plus efficace que le T. H. F. ($\varepsilon \simeq 7$).

— La dépolymérisation importante (de 50 à 60 %) produite par les solvants chlorés tels que CH_2Cl_2, $CHCl_3$ pourrait être attribuée, partiellement tout au moins, à l'aptitude de ces composés à former des ponts hydrogène. Toutefois l'influence également notable de CCl_4 reste difficile à justifier.

Nous avons tenté, d'autre part, d'étendre ce processus de dépolymérisation par les solvants à des aldimines *entièrement trimérisées* à température ordinaire. Pour $[CH_2{=}N{-}CH(CH_3)_2]_3$ par exemple, la dépolymérisation est très difficile : le H. M. P. T. ne conduit qu'à des traces de monomère et seuls les alcools permettent d'obtenir une dépolymérisation notable (5 - 11 %).

Influence des solvants sur les paramètres de R. M. N. — Les variations du couplage J(H—C—H) signalées dans les composés du type $H_2C{=}N{-}Y$ [(16), (18)] se révèlent assez importantes pour être reliées aux propriétés des solvants; nous avons donc examiné plus systématiquement ce phénomène en fonction de la concentration et de la nature du solvant.

Les valeurs indiquées pour J dans le tableau II correspondent à l'extrapolation des courbes J = f (concentration) pour la dilution infinie. Nous y avons joint les déplacements chimiques des protons méthyléniques H_1 et H_2. L'existence de couplages $J^{14}N{-}H_1$ et $J^{14}N{-}H_2$ non identiques entraîne une différence de largeur des composantes des deux doublets AB [(10), (18)], ce qui permet leur identification : le déplacement chimique le plus faible δH_1 associé au couplage |J N—H| le plus grand est attribuable au proton en *trans* par rapport à R (9).

Tableau II.

Solvant.	ε.	$\Delta\delta_\infty$ ($HCCl_3$) (21).	δ_1 (.10⁻⁶).	δ_2 (.10⁻⁶).	J(H—C—H) (c/s).
$CH_2{=}N{-}C(CH_3)_3$	–	–	7,15	7,35	16,9
C_6H_{12}	2,0 (37°C)	0	7,08	7,29	17,3
CCl_4	2,2 (37 »)	0,18	7,12	7,35	17,0
$C_2H_5{-}O{-}C_2H_5$	4,0 (37 »)	0,74	7,12	7,36	16,8
T. H. F.	7,4 (25 »)	0,79	7,12	7,37	16,7
D. M. E.	7,2 (25 »)	0,84	7,13	7,36	16,6
$CH_3{-}CO{-}CH_3$	20,5 (25 »)	0,92	7,17	7,42	16,6
H. M. P. T.	29,6 (25 »)	2,06	7,20	7,45	16,3
D. M. F.	36,7 (25 »)	1,30	7,20	7,43	16,2
$(CH_3)_3C{-}OH$	10,9 (30 »)	–	7,23	7,43	15,8
CH_3OH	32,6 (25 »)	–	7,20	7,43	15,2
$CHCl_3$	4,6 (37 »)	0,20	7,25	7,40	16,1
CH_2Cl_2	8,5 (37 »)	–	7,18	7,38	16,2

Les résultats relatifs à J(H—C—H) confirment la diminution algébrique attendue lorsque le champ de réaction dépendant du solvant et orienté dans le sens du moment dipolaire $\vec{\mu}$ de l'aldimine, augmente [(15), (19)]. D'autre part, la création de pont hydrogène avec le doublet libre de l'azote accentue la diminution de J ; celle-ci atteint 12 % dans le méthanol.

Enfin, de telles perturbations de J ont souvent été reliées à des variations simultanées de déplacements chimiques, relativement importantes ; dans le cas étudié, le tableau II montre que les déplacements chimiques restent remarquablement peu sensibles au solvant : seules de faibles variations vers les champs faibles de δ_1 et δ_2 accompagnent la diminution de J.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) B. Mauzé, Mmes M. L. Martin et L. Miginiac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2481.
(2) B. Mauzé et L. Miginiac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3832 et 4673.
(3) Ce point fera prochainement l'objet d'une publication.
(4) R. Tiollais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, 1947, p. 708, 959.
(5) Intensité : m (moyenne); f (faible); t. f. (très faible).
(6) L. Henry, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 23, 1904, p. 401.
(7) R. Cambier et A. Brochet, *Comptes rendus*, 120, 1895, p. 449.
(8) Dans la suite du texte nous emploierons les symboles : T. H. F. (tétrahydrofuranne), D. M. E. (diméthoxyéthane), D. M. F. (diméthylformamide), D. M. S. O. (diméthylsulfoxyde) et H. M. P. T. (hexaméthylphosphotriamide).
(9) D. Crépaux et J. M. Lehn, *Mol. Phys.*, 14, 1968, p. 547.
(10) Chen Fee Chang, R. F. Curl et J. Hinze. *J. Mol. Spectrosc.*, 22, 1967, p. 112.
(11) M. D. Hurwitz, U. S. Pat. nº 2.582.128, 1950 (*Chem. Abstr.*, 46, 1952, p. 8146 f).
(12) W. D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5739.
(13) J. P. Chupp, J. F. Olin et H. K. Landwehr, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1192.
(14) J. G. Miller et E. C. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3698.
(15) J. A. Pople et A. A. Bothner, By, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1339.
(16) B. L. Shapiro et S. J. Ebersole, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 4041.
(17) Pour cette raison, nous ne donnons pas de tableau de résultats précis.
(18) B. L. Shapiro, S. J. Ebersole et R. M. Kopchik, *J. Mol. Spectr.*, 11, 1963, p. 326.
(19) S. L. Smith et A. M. Ihrig, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 1181.
(20) Le D. M. S. O. n'a pas pu être étudié par suite d'insolubilité.
(21) G. J. Martin et Mme M. L. Martin, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1222.
(22) Mesures faites pour des fractions molaires de solvant : $f = 0{,}5$, 0,8, 0,9 et 0,95.

(M.-L. M. : *Laboratoire de Chimie organique physique,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique;*

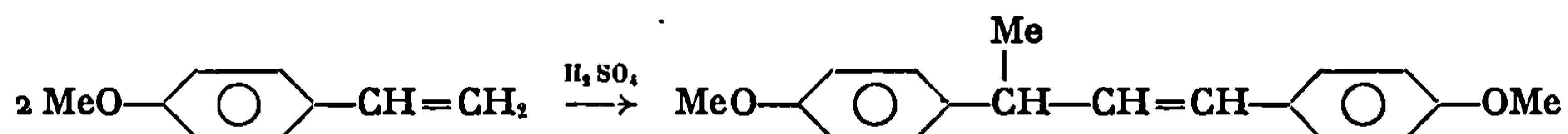
B. M., J. P., L. M. : *Laboratoire de Synthèse organique,*
Groupe de Recherches de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'addition aux oléfines avec transfert lent de proton. Étude cinétique de la dimérisation du p-méthoxystyrène.* Note (*) de MM. Robert Corriu, Jacques Guenzet et Mlle Catherine Reye, transmise par M. Max Mousseron.

La littérature relate de nombreux exemples de réactions s'effectuant avec transfert lent de proton, ainsi l'hydratation [(1), (2)] et l'estérification (3) des oléfines, l'hydrolyse des éthers d'énols (4), etc. Dans toutes ces réactions, l'étape déterminante aboutit à la formation de l'ion carbonium intermédiaire. Les effets isotopiques, fonction de la nature de l'oléfine constituent l'argument essentiel pour établir ce mécanisme. Dans certains cas, l'existence d'un processus de catalyse générale acide a pu être démontrée (5). Cependant l'ordre par rapport au réactif nucléophile n'a jamais été examiné. En effet, dans la plupart des cas, ce réactif est utilisé comme solvant.

Aussi nous a-t-il semblé intéressant de trouver un exemple de réaction d'addition aux oléfines pour lequel il soit possible de déterminer l'ordre par rapport au réactif nucléophile; un mécanisme avec transfert lent de proton sur l'oléfine implique un ordre o par rapport au réactif. La vitesse ne doit dépendre que de la concentration en proton et en oléfine.

Nous avons choisi l'étude de la dimérisation du *p*-méthoxystyrène catalysée par H_2SO_4 en solvant dioxanne. Dans ces conditions le dimère obtenu avec un rendement de 80 % a été isolé et identifié.



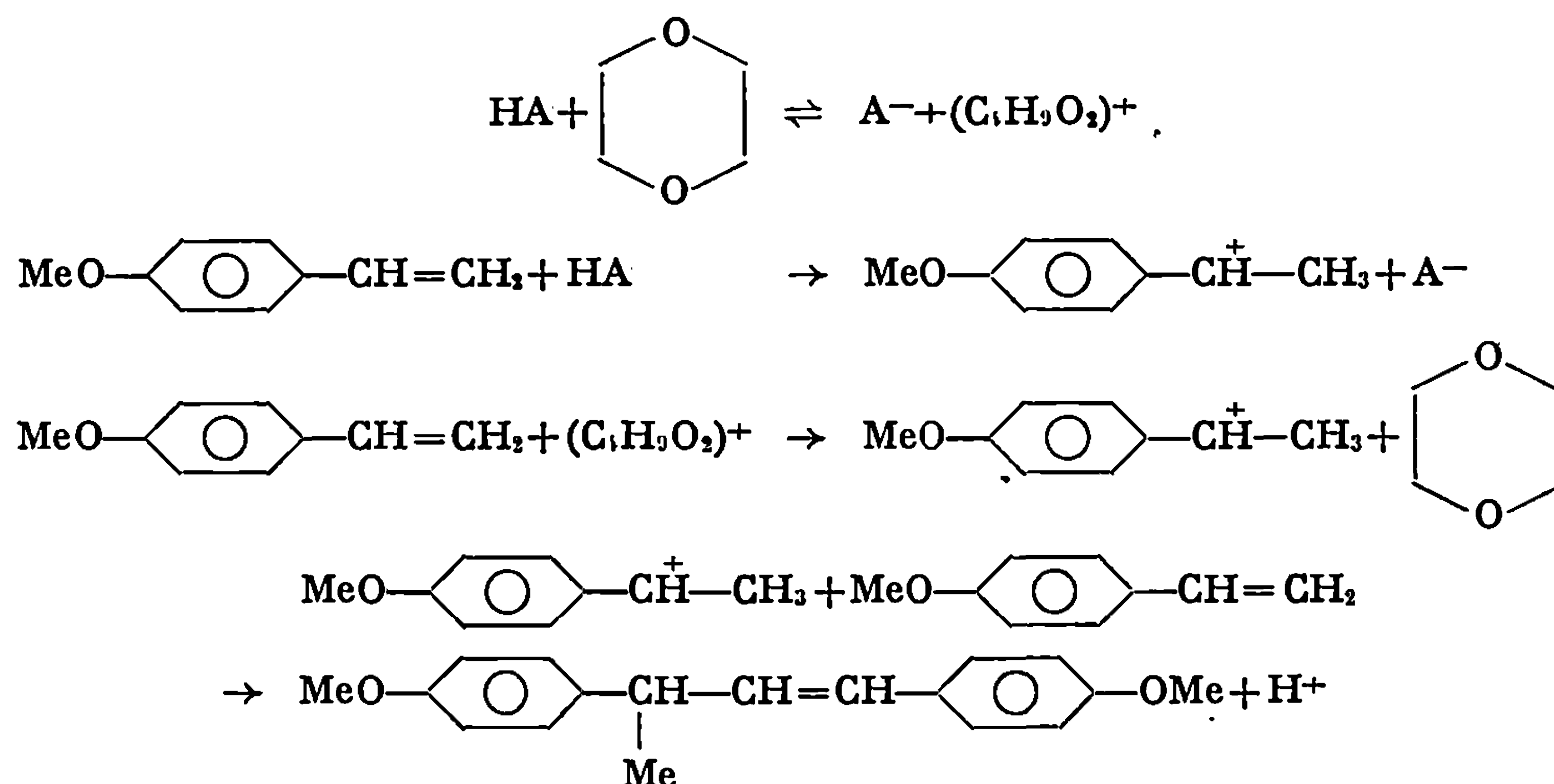
L'équation de vitesse de cette réaction est d'ordre 1 en oléfine : $v = k$ [*p*-méthoxystyrène]. Ceci démontre donc qu'une seule molécule d'oléfine intervient au cours de l'étape cinétique.

Variations de k_{exp} en fonction de la concentration en p-méthoxystyrène.

[*p*-MeO—(C_6H_4)—CH=CH_2]	0,03	0,074	0,12	0,16	0,20	0,24
$k_{exp}(10^4 s^{-1})$	0,958	0,958	0,994	0,980	0,958	0,964

Ces résultats concordent parfaitement avec le schéma réactionnel comportant un transfert lent de proton. Pour le vérifier, nous avons étudié les effets isotopiques et la catalyse générale acide.

Nous avons pu mettre en évidence un effet isotopique positif ($k_H/k_D = 2,5$) caractéristique des réactions avec transfert lent de proton.



Dans l'hydratation ([6]) et l'estérification ([3]) des styrènes, l'effet isotopique est du même ordre de grandeur :

— pour l'hydratation du *p*-méthoxystyrène:

$$\frac{k_H}{k_D} = 2,55;$$

— pour l'estérification :

$$\frac{k_H}{k_D} = 2,16.$$

Le degré de transfert de H^+ dans l'état de transition semble donc être essentiellement fonction de la nature de l'oléfine.

Nous avons, d'autre part, pu montrer que la réaction était soumise à la catalyse générale acide; la constante de vitesse globale k_{exp} peut alors se décomposer en tenant compte des constantes catalytiques de chacun des acides présents dans le milieu :

$$k_{exp} = k_{H^+}(H^+) + k_{HA}(HA) + k_{A^-}(A^-).$$

Nous avons porté $k_{exp}/\sqrt{C}$ en fonction de $\sqrt{C}$ (concentration en acide catalyseur). Nous avons obtenu une droite de pente

$$k_{HA} = 7,9.10^{-4}\ s^{-1}.$$

Tous ces arguments sont en faveur d'un mécanisme avec formation de carbocation au cours de l'étape lente conformément au schéma précédemment indiqué.

En conclusion, ce mécanisme semble être général pour les réactions d'addition acidocatalysée. Il ne semble pas que le type de réaction joue un grand rôle puisque ce même processus réactionnel a été démontré

aussi bien pour l'hydratation ([1]), l'estérification d'oléfines ([3]), que pour l'hydrolyse d'éther oxyde vinylique ([4]); d'autre part, la nature du solvant n'est pas non plus déterminante, le transfert lent de proton intervenant aussi bien dans l'eau ([7]) et le DMSO ([4]) que dans des solvants peu polaires tels que le dioxanne, l'acide acétique ou le phtalate d'éthyle ([8]).

(*) Séance du 19 janvier 1970.

([1]) E. J. Stamhuis et W. Drenth, *Rec. Trav. Chim.*, 80, 1961, p. 797; W. M. Schubert, B. Lamm et J. R. Keefe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4727.

([2]) J. P. Durand, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 43.

([3]) R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron* (sous presse).

([4]) M. M. Kreevoy et J. M. Williams Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6809.

([5]) J. C. Simandoux, B. Torck, M. Hellin et F. Coussemant, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2971.

([6]) J. C. Simandoux, *Thèse Sciences*, Paris, 1968.

([7]) D. S. Noyce, M. A. Matesich, M. D. Schiavelli et P. D. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2295; A. J. Kresge et Y. Chiang, *J. Chem. Soc.*, 1967, B, p. 53.

([8]) R. Corriu et J. J. Guenzet (sous presse).

(*Laboratoire des Organométalliques,*
associé au C.N.R.S. n° 82,
Faculté des Sciences,
34-*Montpellier, Hérault.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des composés graphite-métaux alcalins obtenus par insertion dans le diméthoxyéthane.* Note (*) de MM. **Co-Minh-Duc, Michel Rose** et **Jean-Pierre Pascault**, présentée par M. Georges Champetier.

L'insertion des lithium, sodium et potassium dans le graphite naturel de Madagascar a été réalisée dans le diméthoxyéthane (DME) suivant la méthode de Stein, Poulenard, Bonnetain et Golé [(1), (2)]. Les analyses chimique, chromatographique et la résonance paramagnétique électronique montrent que l'on obtient des composés ternaires graphite-métal-DME retenant des traces de naphtalène-métal. L'importance de l'insertion et de la solvatation dépend peu de l'alcalin, mais beaucoup de la texture du graphite. Une comparaison avec une étude réalisée auparavant dans le tétrahydrofuranne (THF) (3) permet également de mettre en évidence un mode de solvatation spécifique au DME.

Lors de l'insertion des métaux alcalins dans le graphite au sein d'un solvant polaire, différents mécanismes réactionnels mettant en jeu l'hydrocarbure métallé en solution ont déjà été proposés (4), mais l'influence du solvant reste jusqu'alors peu étudiée. Nous nous sommes donc attachés à comparer les produits obtenus au sein du DME avec ceux préparés précédemment dans le THF [(3), (5)]. Ces deux solvants possèdent des propriétés physiques très voisines, en particulier leur constante diélectrique (6), donc leurs pouvoirs ionisant et solvatant. Toutefois, il est à prévoir que la solvatation par le DME peut se trouver exaltée, sa structure moléculaire permet en effet, par l'intermédiaire des deux atomes d'oxygène, une coordination des cations sous forme de bidentates (7). En particulier, d'après Zook et Cumby (8), une solution d'énolate alcalin dans le DME fournit des cations solvatés par deux molécules. Nous avons pensé mettre à profit une telle propriété pour tenter d'augmenter les taux d'insertion des métaux alcalins dans le graphite. Le DME utilisé est distillé et déshydraté suivant la méthode de Carjaval et coll. (9) (teneur maximale en eau : 8 μg/ml). Le graphite de Madagascar est purifié selon Hérold (10) (taux maximal de cendre : 0,7 %). Afin de pouvoir apprécier l'influence d'une variation de texture sur les taux d'insertion, la préparation des composés graphitiques est effectuée, soit directement sur les paillettes, soit après mouture et tamisage (granulométries comprises entre 0,08 et 0,2 mm).

Les échantillons étant obtenus à partir d'une masse connue de graphite, les teneurs en métal alcalin s'obtiennent par hydrolyse à reflux pendant 24 h suivie d'une acidimétrie. Comme pour les composés graphite-métal-THF, l'exfoliation à 400°C s'accompagne d'un dégagement de vapeurs organiques ([3]), l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (C. P. G.) montre qu'il s'agit uniquement de DME et de naphtalène : elle en permet la détermination quantitative.

La présence simultanée de DME, de naphtalène et de métal alcalin dans le réseau graphitique pouvait laisser supposer l'insertion de complexe métallique en même temps que celle de l'ion solvaté. La résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) nous permet de confirmer cette hypothèse :

a. La mesure du facteur *g* pour les différents composés donne une valeur voisine de 2 respectivement (2,0028, 2,0027, 2,0029 pour les composés en paillettes avec les Li, Na et K et 2,00260, 2,00270 pour les composés broyés). Ces valeurs sont caractéristiques de la présence d'un radical libre et voisines de celle du radical négatif naphtalène (2,0026) ;

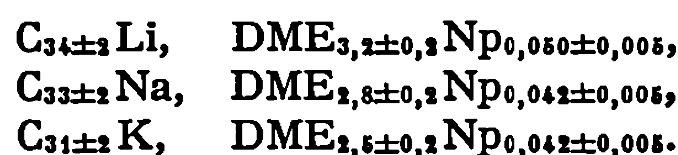
TABLEAU.

Formule du composé binaire.	Numéro de dosage.	*g*.	Spin/g $\times 10^{-21}$.	Nombre de moles : de naphtalène par atome de métal mesuré par R. P. E.	Nombre de moles : de naphtalène par atome de métal mesuré par chromatographie.
a. Graphite de Madagascar en paillettes.					
$C_{34}Li$	I	2,0028	5,86	0,055	0,050
	II	2,00285	6,74		
$C_{33}Na$	I	2,0027	5,5	0,029	0,042
	II	2,0029	4,72		
$C_{31}K$	I	2,0030	4,66	0,023	0,040
	II	2,0028	4,04		
b. Graphite de Madagascar broyé.					
$C_{32}Li$	I	2,0026	0,41	0,033	0,030
	II	2,0027	0,53		
$C_{29}Na$	I	2,00265	1,19	0,010	0,008
	II	2,0028	2,01		
$C_{28}K$	I	2,0027	2,18	0,014	0,010
	II	2,0029	2,60		

b. Le dosage des spins des ions radicaux naphtalène-métal insérés conduit à la quantité de complexe radicalaire présente dans les composés graphitiques (tableau).

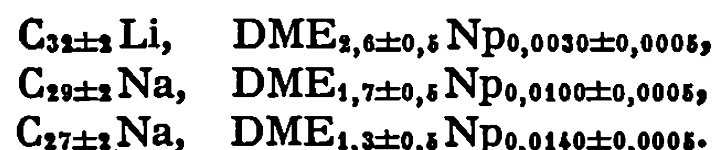
Les analyses chimique, chromatographique et de résonance paramagnétique électronique ont été réalisées en tous points de façon identique à celles présentées par Rose et coll. ([3]). Elles permettent d'attribuer à chacun des composés d'insertion les formules brutes suivantes :

Graphites en paillettes :



$C_{34\pm2}Li$, $DME_{3,2\pm0,2}Np_{0,050\pm0,005}$,
$C_{33\pm2}Na$, $DME_{2,8\pm0,2}Np_{0,042\pm0,005}$,
$C_{31\pm2}K$, $DME_{2,5\pm0,2}Np_{0,042\pm0,005}$.

Graphites moulus :



$C_{32\pm2}Li$, $DME_{2,6\pm0,5}Np_{0,0030\pm0,0005}$,
$C_{29\pm2}Na$, $DME_{1,7\pm0,5}Np_{0,0100\pm0,0005}$,
$C_{27\pm2}Na$, $DME_{1,3\pm0,5}Np_{0,0140\pm0,0005}$.

En conclusion, cette étude met en relief des augmentations importantes des taux d'insertion et de solvatation par rapport à ceux observés avec le THF ([3]). L'utilisation de mélange DME-THF, actuellement à l'étude, doit permettre de conserver les avantages du DME seul.

(*) Séance du 2 février 1970.

([1]) C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain et J. Golé, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503.
([2]) C. Stein, L. Bonnetain et J. Golé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3166.
([3]) M. Rose, M. Prost et J. Golé, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 616; M. Rose, C. Naccache et J. Golé, *Ibid.*, 266, série C, 1968, p. 421.
([4]) C. Stein, *Thèse*, Lyon, 1965.
([5]) M. Nominé et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2084.
([6]) B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1964, p. 2069.
([7]) H. E. Zaugg, B. W. Horrow et S. Bokgwardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2895.
([8]) H. D. Zook et W. L. Cumby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1258 et 1887.
([9]) C. Carjaval, K. Y. Tölle, J. Smid et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5548.
([10]) A. Hérold, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1955, p. 999.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire
de l'Institut National
des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination du moment dipolaire de substances fortement polaires en solution dans différents solvants polaires : cas de l'hexogène (hexahydro-1.3.5 trinitro-s-triazine).* Note (*) de M. **André Weisbecker** et Mme **Anne-Marie Rouquié**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs déterminent le moment dipolaire de l'hexogène en solution dans la cyclohexanone, l'acétone, le benzonitrile, l'acétonitrile, le nitrométhane et le tétrahydrofurane, en tenant compte de l'anisotropie des molécules et des interactions locales entre dipôles.

Il est en principe possible d'utiliser la relation de Onsager généralisée [1] en vue de la détermination du moment dipolaire d'une substance en solution dans un solvant polaire.

Cependant, même en l'absence d'association moléculaire dans le mélange, les résultats obtenus diffèrent fréquemment les uns des autres suivant la nature du solvant polaire utilisé. La cause de ces écarts doit être attribuée, d'une part à l'anisotropie des molécules [2], de l'autre aux interactions locales entre dipôles [3].

Avant de donner une méthode de détermination des moments de substances polaires difficilement solubles, qui exigent l'utilisation de solvants polaires, nous rappelons les relations dont nous aurons besoin dans le cas d'un système binaire de constituants polaires.

La relation de Onsager généralisée :

$$\text{(I)} \qquad P = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi\mathcal{N}}{9kT}(N_1\mu_1^2 + N_2\mu_2^2)$$

est remplacée par la suivante qui tient compte des facteurs de corrections dus à l'anisotropie des molécules et aux interactions locales entre dipôles :

$$\text{(II)} \qquad DP = \frac{9kT}{4\pi\mathcal{N}} P = N_1 \frac{g_1}{A_1(\varepsilon)} \mu_1^2 + N_2 \frac{g_2}{A_2(\varepsilon)} \mu_2^2,$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann; N_1 et N_2 le nombre de moles de chacun des constituants par unité de volume du mélange; μ_1 et μ_2 sont les moments.

Correction d'anisotropie. — La correction d'anisotropie $A(\varepsilon)$ fait intervenir les paramètres ξ_r caractéristiques de la forme de la cavité ellipsoïdale généralisant la sphère de Onsager et les paramètres η_r définissant l'anisotropie de polarisabilité. Nous faisons habituellement l'hypothèse d'une symétrie de révolution autour du moment permanent (axe ∥) de la molécule, ce qui conduit à introduire $\xi_{\parallel}$ et $\xi_{\perp}$ (avec $\xi_{\parallel} + 2\xi_{\perp} = 0$) ainsi que $\eta_{\parallel}$ et $\eta_{\perp}$ (avec $\eta_{\parallel} + 2\eta_{\perp} = 0$).

Le facteur $A(\varepsilon)$ est donné par la relation

$$A(\varepsilon) = (1 - \lambda\xi_{\parallel})(1 - F_{\parallel})(1 - F_{\perp}), \qquad \text{avec} \quad \lambda(\varepsilon) = \frac{3(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1},$$

où

$$F_r = \frac{2(\varepsilon - 1)(\varepsilon_\infty - 1)}{3(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)} \left\{ \eta_r + \frac{(1 + \eta_r)\xi_r}{1 - \lambda\xi_r} \left[3 - \frac{9}{2}\left(+ \xi_r + \frac{1}{2\varepsilon + 1} \right) \right] \right\},$$

avec $r = \parallel$ ou $\perp$.

L'étude de ce facteur $A(\varepsilon)$ montre que la correction d'anisotropie varie peu quand les permittivités sont suffisamment élevées; il en résulte que $\mu^2/A(\varepsilon)$ reste pratiquement constant dans le domaine des fortes constantes diélectriques.

Interactions locales entre dipoles. — Les interactions dipolaires définies par le facteur de corrélation g de Kirkwood (4) sont difficiles à évaluer avec précision.

L'étude d'un couple de molécules polaires (5) conduit à proposer les expressions

$$g_1 = 1 + a_{11} N_1 + a_{12} N_2,$$
$$g_2 = 1 + a_{21} N_1 + a_{22} N_2.$$

Les coefficients d'interaction a dépendent des moments en présence et sont de la forme

$$a_{ij} = C(T)\left(\frac{\mu_i \mu_j}{r_i}\right)^3,$$

où r_i est une distance minimale d'interaction pour le dipôle d'espèce i. Il paraît vraisemblable que la constante de proportionnalité $C(T)$ dépend faiblement de ε dans les milieux de permittivité élevée, ce qui permet d'exprimer les coefficients mixtes a_{ij} et a_{ji} en fonction de a_{ii} et a_{jj} respectivement, réduisant ainsi à deux le nombre des paramètres nécessaires à la description des interactions entre dipôles :

$$g_1 = 1 + a_{11} N_1 + a_{11}\left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)^3 N_2,$$
$$g_2 = 1 + a_{22} N_2 + a_{22}\left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^3 N_1.$$

Finalement, dans le domaine des fortes permittivités, lés seules variables de la relation (II) sont N_1 et N_2 connues par expérience.

Méthode. — Pour la suite, nous allons considérer que les grandeurs relatives au solvant (indice s) sont connues; nous sommes conduits à transformer (II) en regroupant les termes connus :

$$\Pi = \frac{DP - N_s\left(1 + a_s N_s \frac{\mu_s^2}{A_s(\varepsilon)}\right)}{N},$$

où a_s est le coefficient d'interaction propre a_{ii} du solvant et où N est le nombre de moles de soluté (sans indice). La quantité Π est une fonction linéaire de la fraction volumique des constituants du mélange, ce qui est vérifiable dans le cas où elle peut être prise dans un domaine suffisamment large. Π tend vers une limite pour une dilution infinie du soluté :

$$\text{quand} \quad \begin{aligned} N &\to 0 \\ N_s &\to N_s^0 \quad (\textit{solvant pur}) \\ \varepsilon &\to \varepsilon_s \\ A_s(\varepsilon) &\to A_s^0 \\ A(\varepsilon) &\to A(\varepsilon_s) \end{aligned}$$

et

$$\text{(III)} \qquad \Pi \to \Pi_l = \frac{\mu^2}{A(\varepsilon_s)} + (N_s^0 \mu_s^2) \frac{a}{A(\varepsilon_s)\mu} + \left(\frac{N_s^0 a_s}{A_s^0 \mu_s}\right)\mu^3,$$

où a est le coefficient d'interaction propre a_{ii} du soluté. La méthode nécessite tout d'abord l'étude préalable du solvant en présence de différentes substances apolaires, ce qui permet de déterminer μ_s, ξ_s et a_s (η_s est obtenu généralement à partir de l'effet Kerr ou de la diffusion Raleigh dépolarisée). Pour le soluté, ces quantités sont inconnues; μ, $A(\varepsilon_s)$ et a sont en principe déterminées à partir de trois équations du type (III) obtenues à l'aide de trois solvants différents.

Application. — Les mesures de permittivité ont été réalisées à l'aide d'un dipolemètre différentiel sur des solutions contenant de l'hexogène en faible quantité dans les différents solvants polaires suivants : cyclohexanone, acétone, benzonitrile, acétonitrile et nitrométhane.

Nous avons résolu les différents systèmes d'équations et obtenu (5) :

$$\mu \sim 7_D, \quad a \sim 70, \quad \xi_{II} = +0{,}2.$$

Nous avons utilisé aussi, à titre de vérification, le tétrahydrofuranne comme solvant moins polaire et de permittivité moins élevée qui conduit à une valeur différente de $A(\varepsilon_s)$ recoupant les résultats précédents.

Il apparaît que la détermination de μ est d'autant meilleure que le soluté est plus polaire, ce qui donne une importance accrue au troisième terme de (III); il en résulte naturellement que la détermination de a est moins précise.

Conclusion. — Nous pensons que cette méthode est particulièrement intéressante dans le cas de substances polaires difficilement solubles; elle montre la possibilité d'utilisation de solvants fortement polaires à condition

de tenir compte des interactions entre dipôles puisque, dans le domaine des fortes permittivités, les seules variables sont le nombre de moles en présence.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) J. Barriol et A. Weisbecker, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2831.
(2) A. Weisbecker et J. Barriol, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1369.
(3) A. Weisbecker, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1442.
(4) J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 911.
(5) Publication à paraître au *J. Chim. Phys.*

(Laboratoire de Chimie théorique,
Équipe de Recherche n° 22 associée au C. N. R. S.,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réponses à une augmentation ou diminution de masse volumique dans des systèmes peu mélangés.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Demarthe** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

On étudie la réponse à un échelon de concentration croissant ou décroissant dans un système et l'on cherche à prévoir, grâce à un modèle mathématique, la concentration en fonction du temps à la sortie en connaissant les variables d'entrée et les variables géométriques du système. Le système étudié est un bac de forme parallélépipédique, l'entrée du fluide se fait en haut, la sortie en bas ou en haut.

L'étude des régimes transitoires dans les mélangeurs-décanteurs nécessite la connaissance du comportement hydrodynamique du décanteur. Pour cela, on simule séparément le comportement des deux phases grâce à des bacs parallélépidédiques et l'on détermine leur réponse à l'introduction d'un jet de fluide dont la masse volumique augmente ou diminue brutalement (acide nitrique et eau). L'entrée du fluide est située en haut et la sortie en haut ou en bas du bac. Nous nous sommes rendu compte que les notions

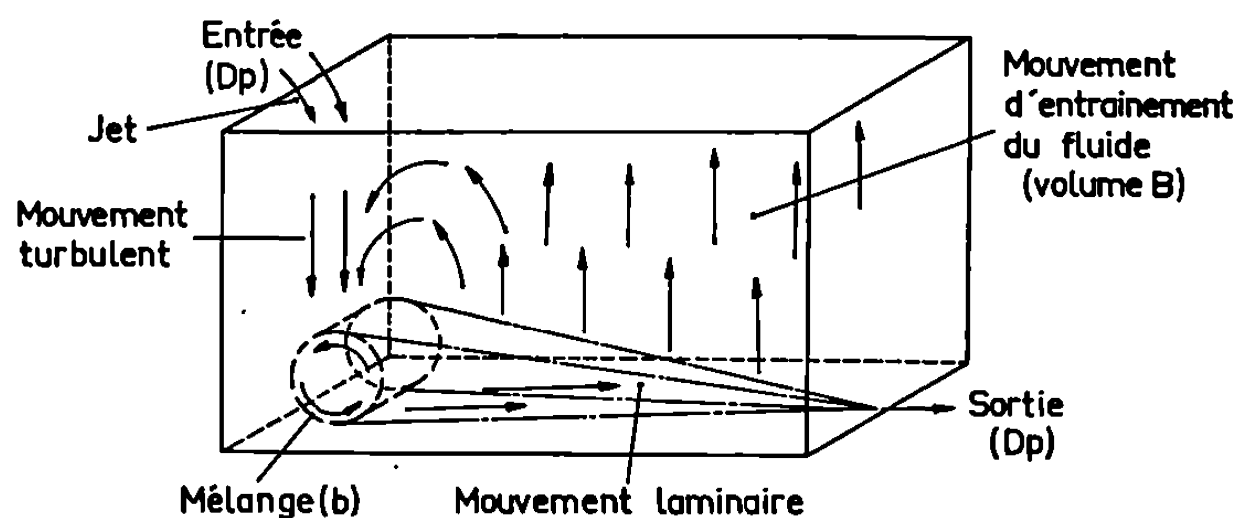


Fig. 1.

habituelles de temps de résidence moyen ne pouvaient expliquer la forme des courbes expérimentales, c'est pourquoi les modèles proposés sont des modèles fondés sur les observations expérimentales ainsi que sur les processus hydrodynamiques réels, notamment la théorie des jets d'entrée d'un fluide plus dense ou plus léger que le fluide ambiant. L'étude reste naturellement semi-empirique vu la complexité des phénomènes.

1. Augmentation de masse volumique. — Le fluide subit un mouvement accéléré et turbulent vers le fond du bac, il emporte du fluide ambiant, puis il se remélange au fluide qu'il a emporté et son mouvement devient laminaire et horizontal. On appelle débit annexe D_a la quantité de fluide entraînée par unité de temps; D_p; débit principal.

Si la sortie se fait par le bas du bac, le débit diminue à mesure que l'on s'approche de la sortie et redevient égal au débit principal. Si la sortie se fait par le haut du bac, le mouvement horizontal se transforme en mouvement vertical (*fig.* 1).

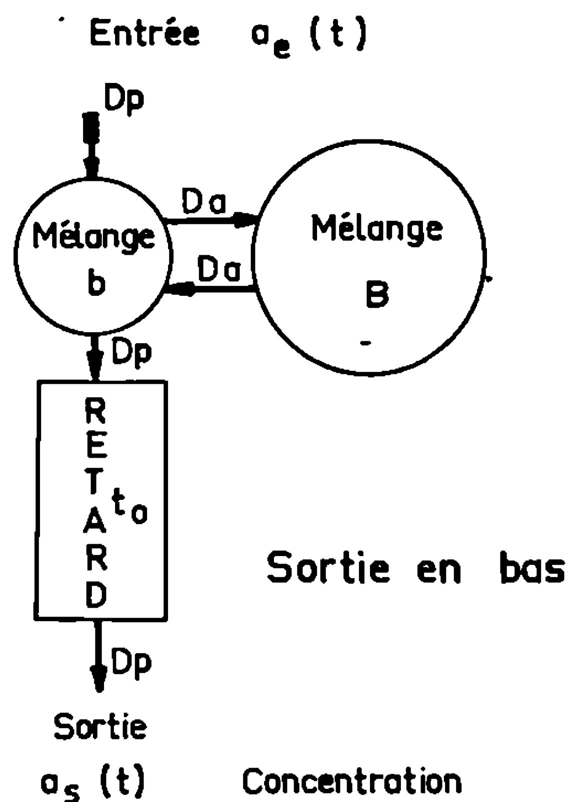


Fig. 2.

Les paramètres du modèle sont calculés en utilisant les équations hydrodynamiques. Le processus de mélange étant de nature statistique, l'interprétation qui en est faite est un moyen commode et semi-empirique de rendre quantitatifs des phénomènes très complexes. La méthode utilisée

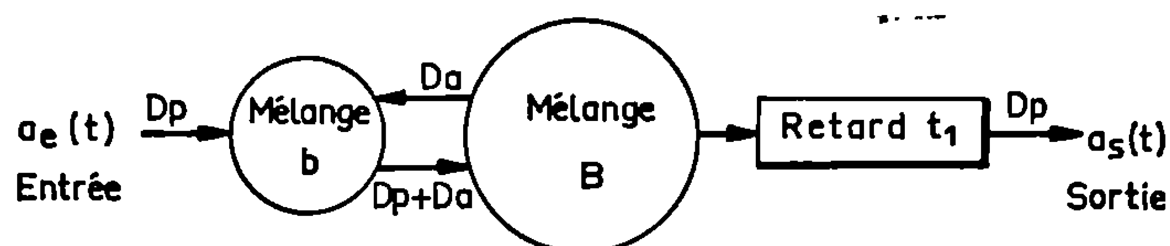


Fig. 3.

à l'avantage d'être en accord avec les observations expérimentales que nous avons faites sur les jets; d'autre part, elle se justifie par les travaux les plus récents effectués sur cette question par Albertson, Dai et Rouse ([1]) et par Abraham ([2]).

L'entraînement du fluide ambiant diminue au cours du temps, puisque la différence de densité entre le jet et le fluide ambiant tend à s'annuler.

Le modèle mathématique se résoud par approximation : l'approximation d'ordre zéro tient compte d'un débit annexe constant, l'approximation

d'ordre un utilise un débit annexe variable en fonction du temps. Les modèles théoriques se rapprochent sensiblement des résultats expérimentaux. L'approximation d'ordre un est nécessaire pour les bacs de faible hauteur (*fig.* 2).

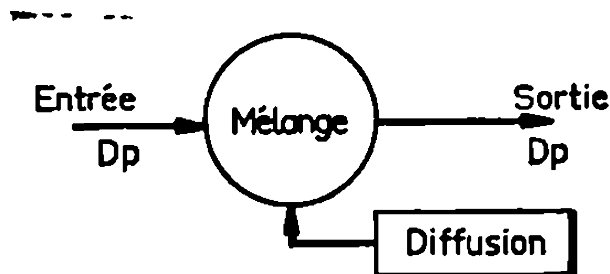


Fig. 4.

2. Diminution de masse volumique. — Le jet prend un mouvement à accélération constante et négative ; sa vitesse devient nulle, puis il remonte, en entraînant du fluide ambiant, car sa vitesse est croissante.

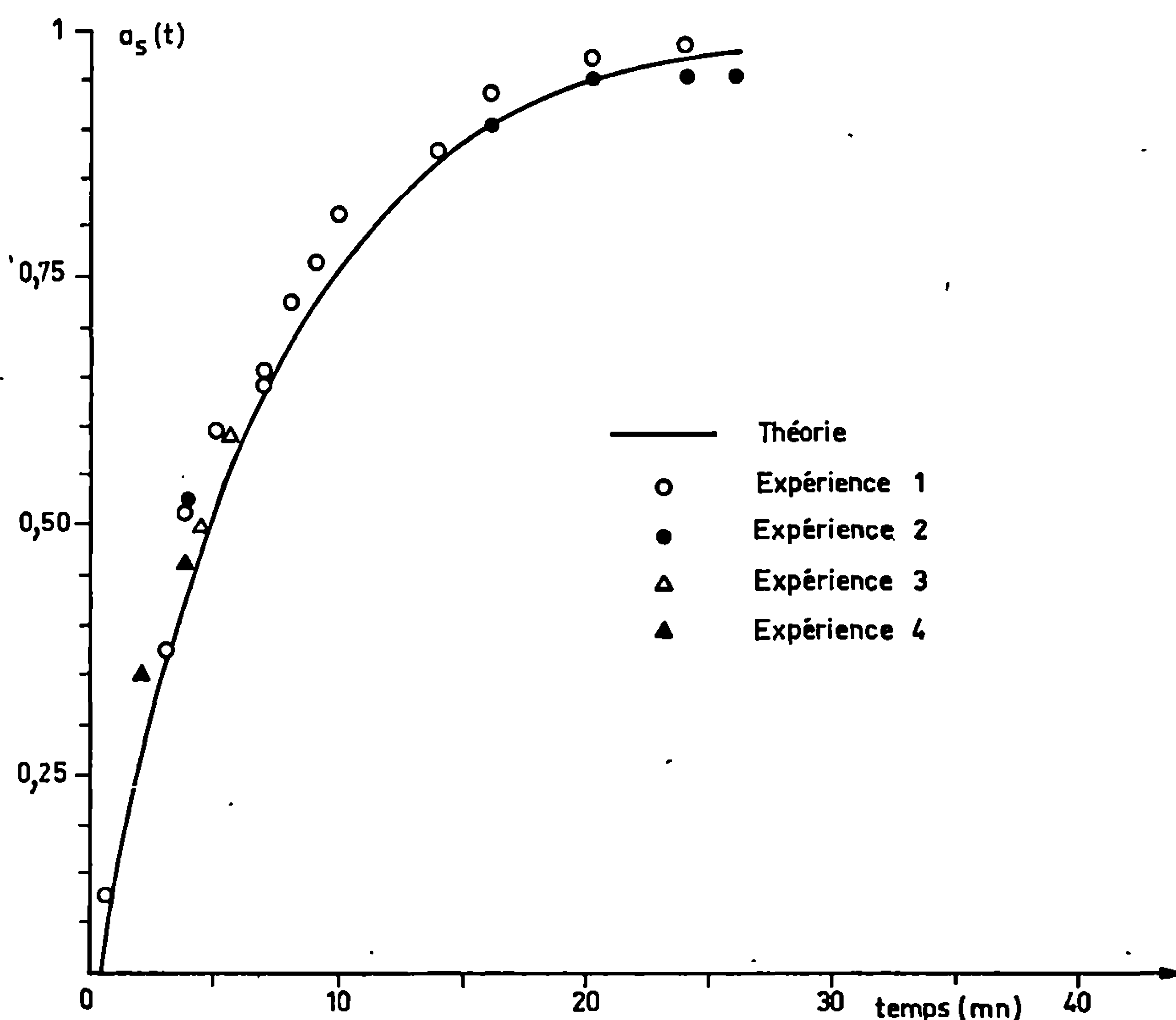


Fig. 5.

La région où la convection est importante est plus limitée que dans le cas précédent. Si la sortie est en bas, il y a ensuite un transfert pur et simple vers la sortie (les courbes d'égale concentration sont des plans horizontaux) (*fig.* 3). Si la sortie est en haut, la diffusion devient le phénomène prépondérant (*fig.* 4).

En effet, l'acide quitte la zone calme par diffusion verticale. Le flux d'acide par diffusion vient augmenter l'acidité dans la zone de mélange. Il est facile à prévoir que la durée du phénomène transitoire sera alors beaucoup plus importante.

Le cas le plus important pour le décanteur est celui de la sortie en bas. Nous indiquons sur un exemple la courbe calculée et les points expérimentaux. On voit que l'accord est satisfaisant (*fig.* 5).

Bien que les systèmes soient des systèmes peu mélangés, les processus hydrodynamiques sont nettement prépondérants sauf dans un cas (diminution de concentration avec la sortie en haut). D'ailleurs, la durée approximative des régimes transitoires est donnée dans les trois autres cas par la constante de temps du système. Par contre, lorsque la diffusion joue un rôle prépondérant, le temps des régimes transitoires est considérable. Nous avons introduit une notion importante, la notion débit annexe qui est, en quelque sorte, une mesure du degré de mélange du système (si le débit annexe est infini, le système est parfaitement mélangé).

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) ALBERTSON, DAI et ROUSE, *Diffusion of Submerged Jet* (*Trans. A. S. C. E.*, vol. 115, 1950, p. 639-697).

(2) ABRAHAM, *Horizontal Jets in Stagnant Fluid of other Density* (*Journal of the Hydraulic Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, July 1965, HY 4).

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
Ecole Centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92-*Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine,*
et
Département de Chimie, C. E. N.,
92-*Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation des calculateurs analogiques et hybrides pour la détermination des régimes transitoires dans les mélangeurs-décanteurs.* Note (*) de M. **Hubert Rouyer**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les perfectionnements récents des calculateurs analogiques et hybrides permettent leur emploi pour la résolution des problèmes de régime transitoire dans les systèmes à étages multiples. On donne ici l'exemple d'une section d'extraction d'uranium en mélangeurs-décanteurs.

Les travaux effectués depuis plus de dix ans sur le calcul des régimes transitoires dans les systèmes à étages multiples avaient amené bon nombre d'auteurs à préconiser l'utilisation des machines numériques dans ce domaine, malgré les problèmes d'analyse numérique soulevés par l'intégration de systèmes différentiels importants [(1), (2)].

Le reproche fait, en général, au calculateur analogique classique est son incapacité à prendre en compte un nombre d'étages supérieur à quelques unités et des systèmes à plusieurs constituants.

Or, ces dernières années ont vu des développements considérables dans le domaine des machines analogiques à courant continu et dans la réalisation des convertisseurs analogiques numériques et numériques analogiques à grande vitesse, qui sont le fondement des ensembles courants de calcul hybride apparus à partir de 1966.

Ces ensembles comprennent : un calculateur analogique; une interface dotée d'un nombre déterminé de canaux de conversion (32 dans le cas de l'ensemble « E. A. I. 8-900 »); un calculateur numérique et des périphériques d'entrée/sortie; un ensemble de programmes de base (« Software »).

Dans le cas des mélangeurs-décanteurs, les équations à résoudre sont les suivantes :

$$(1)\qquad \frac{d}{dt}(\mathrm{CM}_1^i)_n+\frac{h}{\mathrm{H}}(\mathrm{CM}_2^i)_h=\frac{\mathrm{D}_1}{\mathrm{H}}(\mathrm{C}_1^i)_{n-1}+\frac{h}{\mathrm{H}}(\mathrm{C}_2^i)_{n+1}-\frac{\mathrm{D}_1}{\mathrm{H}}(\mathrm{CM}_1^i)_n+\frac{h}{\mathrm{H}}(\mathrm{CM}_2^i)_n,$$

$$(2)\qquad (\mathrm{CM}_2^i)_n=f_i(\mathrm{CM}_1^i)_n\ldots(\mathrm{CM}_1^i)_n\ldots,$$

$$(3)\qquad (\mathrm{C}_2^i)_n=(\mathrm{C'M}_2^i)_n t-\frac{\mathrm{S}l-\mathrm{V}_2}{\mathrm{D}_2},$$

$$(4)\qquad \frac{d(\mathrm{C'M}_2^i)_n}{dt}=\frac{\mathrm{D}_2}{\mathrm{V}_2}(\mathrm{CM}_2^i)_n-(\mathrm{C'M}_2^i)_n,$$

$$(5)\qquad \frac{d(\mathrm{C}_1^i)_n}{dt}=\frac{\mathrm{D}_1}{\mathrm{S}(\mathrm{L}-1)}(\mathrm{CM}_1^i)_n-(\mathrm{C}_1^i)_n.$$

(La signification des notations est indiquée à la fin de la Note.)

Sur une machine analogique classique, les équations (1), (4) et (5) se résolvent très facilement. Par contre, la réalisation du retard pur de

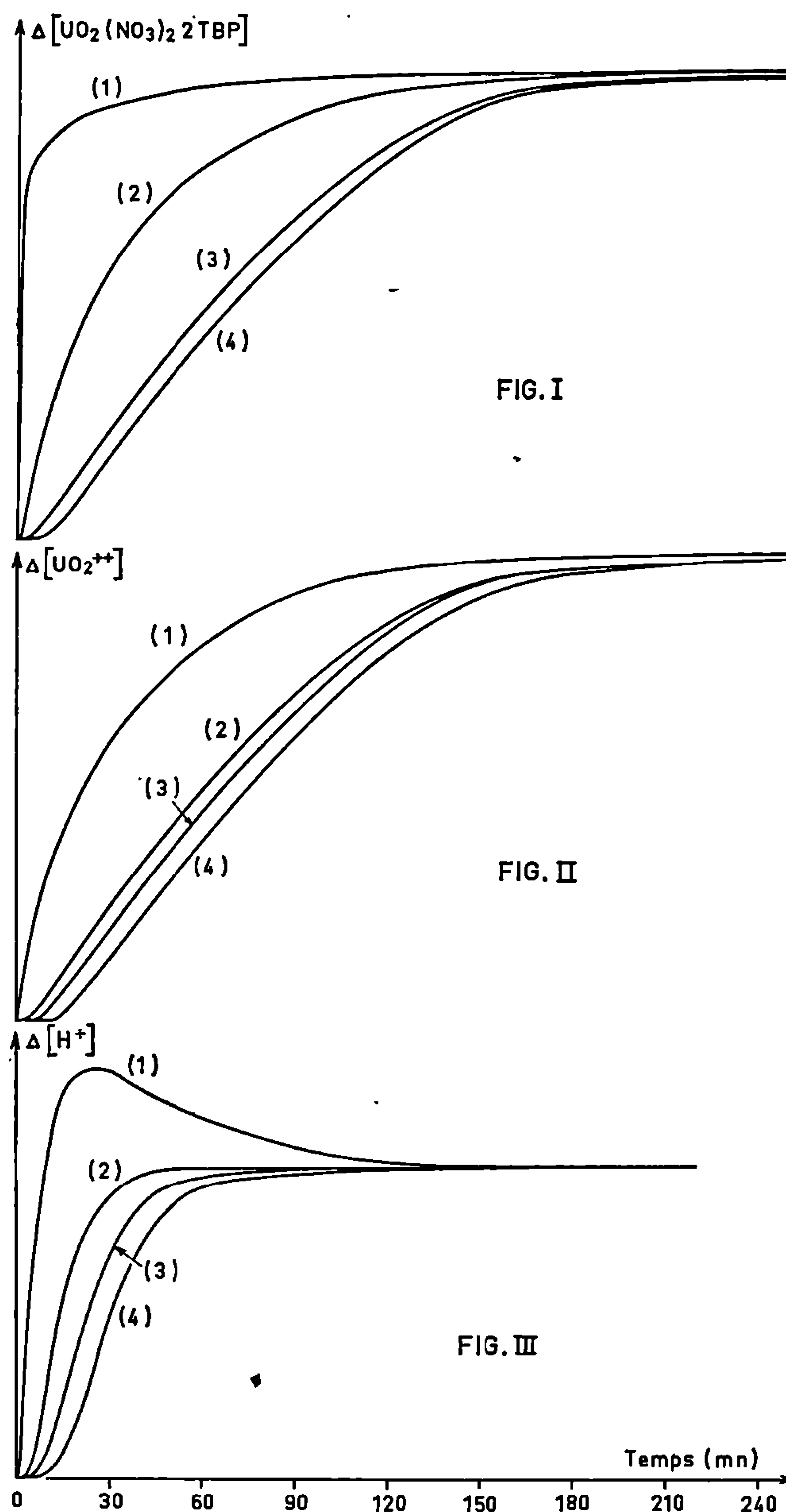


Fig. 1. — Évolution des concentrations d'uranium en phase organique dans les quatre étages.

Fig. 2. — Évolution des concentrations d'uranium en phase aqueuse dans les quatre étages.

Fig. 3. — Évolution des concentrations d'acide en phase aqueuse dans les quatre étages.

l'équation (3), ainsi que la réalisation des fonctions à plusieurs variables dans l'équation (2) demandent un matériel important et comportent des risques non négligeables d'instabilité.

Deux organisations type sont possibles avec le calculateur hybride : l'organisation « série » et l'organisation « parallèle ». Dans l'organisation « série », le schéma correspondant à un seul étage est enfiché sur le calculateur analogique, le temps est considéré comme une grandeur discrète et le calculateur numérique sert de mémoire pour les n valeurs de chacune des variables à chaque pas de calcul.

Dans l'organisation « parallèle », les schémas des n cellules sont enfichés sur le calculateur analogique, le temps reste une variable continue et le calculateur numérique intervient dans chacune des cellules pour effectuer les calculs pour lesquels il est le mieux approprié.

C'est cette dernière solution qui a été préférée en raison de la complexité de l'organisation du calcul et des instabilités possibles dans la première.

Dans ces conditions, la machine analogique résoud les équations (1), (4) et (5) en continu.

La machine numérique calcule à chaque pas la valeur de $(CM_2^i)_{nt}$, t étant le temps, et elle met en mémoire les valeurs de $(C'M_2^i)_{n't}$ pour les restituer au temps :

$$t + \frac{Sl - V_2}{D_2}.$$

La lecture des variables échangées entre les deux calculateurs se fait simultanément, ainsi que le retour de leurs nouvelles valeurs.

Pour éviter le décalage entre le calculateur analogique qui calcule de façon continue, et le calculateur numérique qui intervient périodiquement, on réalise une avance de phase des valeurs restituées par le numérique :

Si CM_2^i est la valeur restituée calculée à partir des valeurs

$$\left(CM_1^i + \frac{h}{H} CM_2^i\right),$$

à l'instant $t - \Delta t$, le numérique calculera :

$$CM_2^i(t - \Delta t) + \left(\frac{\Delta CM_2^i}{\Delta t}\right)_{t-2\Delta t} \Delta t.$$

Deux facteurs importants limitent la généralisation de cette méthode : d'une part. le nombre des variables $(n \times i)$ est limité au nombre des canaux de l'interface de la machine; d'autre part, le temps qui s'écoule entre le moment de la lecture des variables sur le calculateur analogique et la restitution des nouvelles valeurs après calcul, dépend également de leur nombre, ainsi que de la complexité des fonctions f_i. L'erreur de troncature qui en résulte risque de provoquer des instabilités.

Cependant, dans le cas de l'extraction de l'uranium en milieu nitrique, i est égal à deux et le calcul d'un appareil d'une dizaine d'étages peut ainsi être réalisé. En remarquant que certains étages où l'un des corps est présent en quantité négligeable ne nécessitent pas un traitement hybride, ce chiffre est suffisant pour mener à bien le calcul d'installations industrielles.

Les figures 1, 2 et 3 montrent l'évolution des concentrations obtenues à la suite d'un démarrage en uranium d'une section d'extraction de quatre étages préalablement en équilibre acide.

Les courbes donnent les évolutions en pourcentage de la variation finale.

N. B. — Les calculs ont été réalisés au Laboratoire de Calcul analogique et hybride de Saclay (C. E. A.).

Notations :

H, volume de phase aqueuse résidant dans le mélangeur;
h, volume de phase organique résidant dans le mélangeur;
CM_1^i, concentration du corps i dans la phase aqueuse du mélangeur;
CM_2^i, concentration du corps i dans la phase organique du mélangeur;
D_1, débit de phase aqueuse;
D_2, débit de phase organique;
f^i, fonction décrivant l'équilibre chimique du corps i entre les deux phases;
$C'M_2^i$, variable intermédiaire mesurant la concentration dans la partie de la phase organique parfaitement mélangée;
C_2^i, concentration du corps i dans la phase organique quittant le décanteur;
C_1^i, concentration du corps i dans la phase aqueuse quittant le décanteur;
V_2, volume intéressé par le mélange parfait dans la phase organique;
S, surface du décanteur;
l, épaisseur de phase organique en décantation;
t, temps;
L, épaisseur totale des deux phases en décantation;
n, numéro de l'étage.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) H. H. ROSENBROCH, *Trans. Instn. Chem. Engrs*, 35, 1957, p. 347.
(2) A. ACRIVOS et N. R. AMUNDSON, *Ing. Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 1533.
(3) H. ROUYER et T. KIKINDAI, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 271.

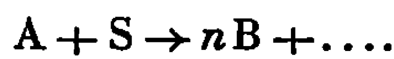
(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
Ecole centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92-*Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine*
et
Département de Chimie, C. E. A.,
92-*Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle de la diffusion des produits inhibiteurs de la réaction dans l'activation des carbones par la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique.* Note (*) de M. **Jean-Marie Perrot** et Mme **Marthe Bastick**, présentée par M. Maurice Letort.

Un calcul simple tenant compte de l'effet inhibiteur des produits de la réaction permet d'interpréter la supériorité de la vapeur d'eau sur l'anhydride carbonique comme agent d'activation des carbones. Il montre que l'activation est plus efficace si l'on inhibe par les produits de la réaction. Cet effet est plus sensible avec l'anhydride carbonique. Ces conclusions sont vérifiées expérimentalement.

Les auteurs qui ont étudié [(1), (2), (3)] l'activation des carbones ont noté que, dans les mêmes conditions opératoires, la vapeur d'eau réagit plus vite et plus uniformément que l'anhydride carbonique [(4), (5), (6)] et développe une surface plus étendue. La théorie de Wheeler (7) qui prévoit une attaque plus uniforme si la vitesse est lente, ne peut, seule, expliquer les phénomènes observés : le gaz qui réagit le plus vite, est celui qui réagit le plus loin dans la porosité. La différence du comportement diffusionnel des produits de la réaction dont l'influence inhibitrice est connue (8) en serait la cause.

Soit un gaz A qui réagit dans un pore cylindrique de section quelconque Ω d'un solide S, en donnant un gaz inhibiteur B selon l'équation



$$A + S \rightarrow nB + \ldots.$$

En régime permanent, le bilan matière sur l'élément de paroi compris entre deux sections droites distantes de dx permet d'exprimer sa contribution dV à la vitesse de réaction

$$dV = D\Omega \frac{d^2 c}{dx^2} dx = -\frac{D'\Omega}{n} \frac{d^2 c'}{dx^2} dx,$$

D et D' étant les coefficients de diffusion de A et B, c et c' les concentrations. Si D et D' ne varient pas le long du pore et si c_0 et c'_0 sont les concentrations à l'entrée du pore, on a en intégrant :

$$nDc + D'c' = \text{Cte} = nDc_0 + D'c'_0.$$

Ce calcul suppose que les transports de matière se font uniquement par diffusion. C'est le cas dans les conditions habituelles de gazéification qui correspondent au régime de Knudsen. Si la réaction est rapide, au-delà d'une certaine zone c est pratiquement nulle et c' constante et égale à

$$c'_F = c'_0 + \frac{n c_0 D}{D'}.$$

La réaction avec l'anhydride carbonique est inhibée par l'oxyde de carbone : $n = 2$; $D/D' = 0{,}80$. En posant $c_T = c_0 + c'_0$, on a

$$\frac{c'_F}{c_T} = 1{,}6 - 0{,}6\,\frac{c'_0}{c_T}.$$

Dans l'ensemble du pore, la concentration d'oxyde de carbone est donc comprise entre c'_0 et c'_F (*fig.* 1 *a*). L'augmentation de c'_0 entraîne la diminution de c'_F et rend la gazéification plus homogène.

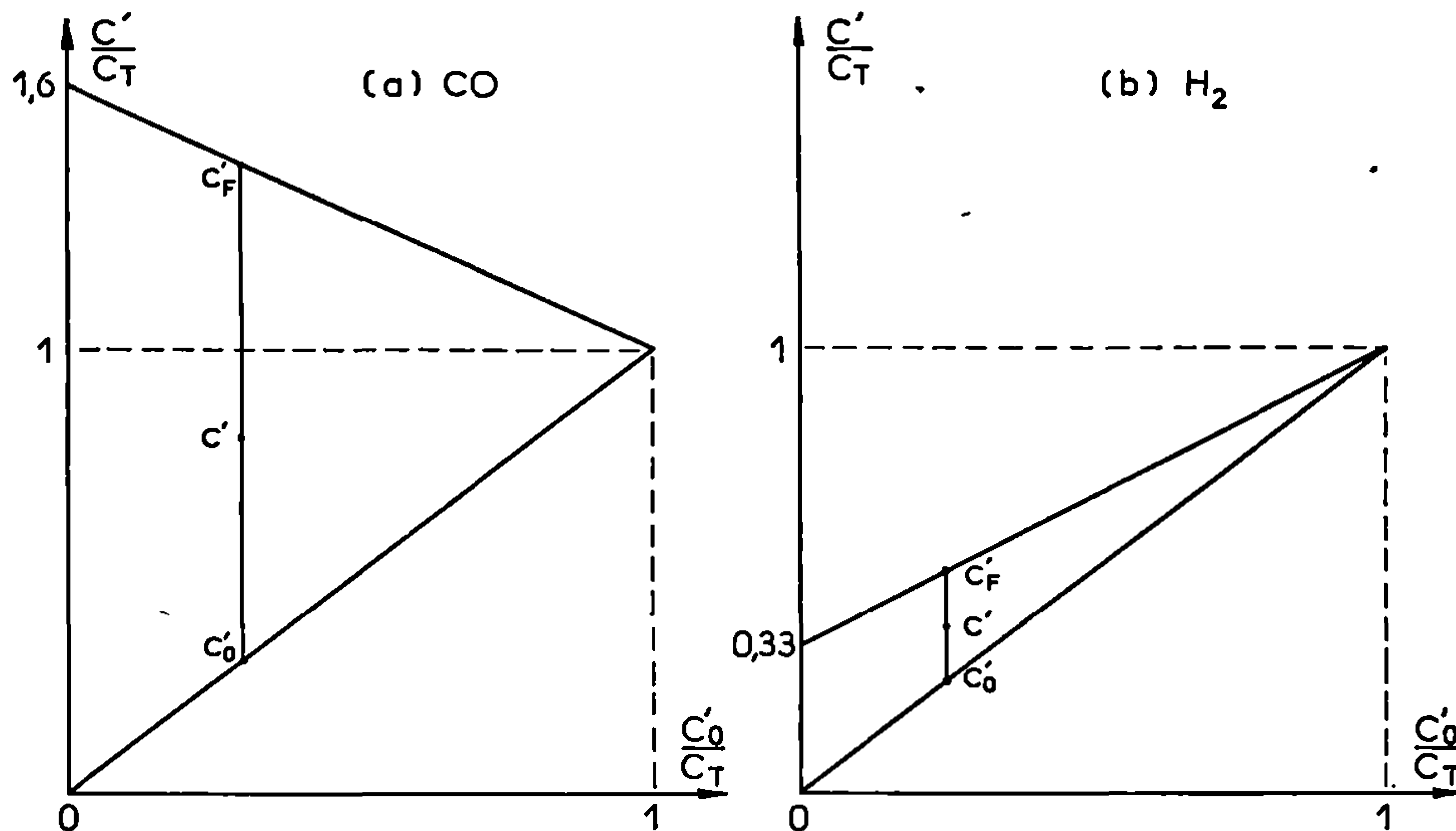


Fig. 1. — Concentrations possibles en inhibiteur :
a. CO (gazéification par CO_2); *b*. H_2 (gazéification par H_2O).

D'autre part, la réaction avec la vapeur d'eau est inhibée par l'hydrogène mais les autres gaz formés sont pratiquement sans action (9), $n = 1$ et $D/D' = 0{,}33$, d'où

$$\frac{c'_F}{c_T} = 0{,}33 + 0{,}66\,\frac{c'_0}{c_T}.$$

La variation possible de la concentration en hydrogène le long du pore (*fig.* 1 *b*) est plus faible que celle de CO dans le cas précédent. La gazéification par l'eau est donc plus homogène.

La relation entre c et c' tout au long du pore ne dépend pas de la cinétique de la réaction. En utilisant l'expression fréquemment admise [(8), (9)] de la vitesse de réaction v par unité de surface et en appelant P le périmètre de la section droite, on en déduit

$$dV = v\,P\,dx = \frac{k_1 c}{1 + k_2 c' + k_3 c}\,P\,dx = D\Omega\,\frac{d^2 c}{dx^2}\,dx.$$

Soit

$$\frac{d^2 c}{dx^2} = \frac{\alpha c}{\beta c + \gamma}$$

en éliminant c' et en posant

$$\alpha = \frac{k_1 P}{D\Omega}; \qquad \beta = k_3 - n k_2 \frac{D}{D'}; \qquad \gamma = 1 + k_2 c'_0 + n k_2 \frac{D}{D'} c_0.$$

Le rapport R de la vitesse dV dans le pore à la vitesse dV_0 à l'entrée, conditionne directement l'activation; s'il est voisin de 1, elle est homogène,

$$R = \frac{dV}{dV_0} = \frac{(m+1)\theta}{m+\theta}, \qquad \text{avec} \quad m = \frac{\gamma}{\beta c_0} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{c}{c_0}.$$

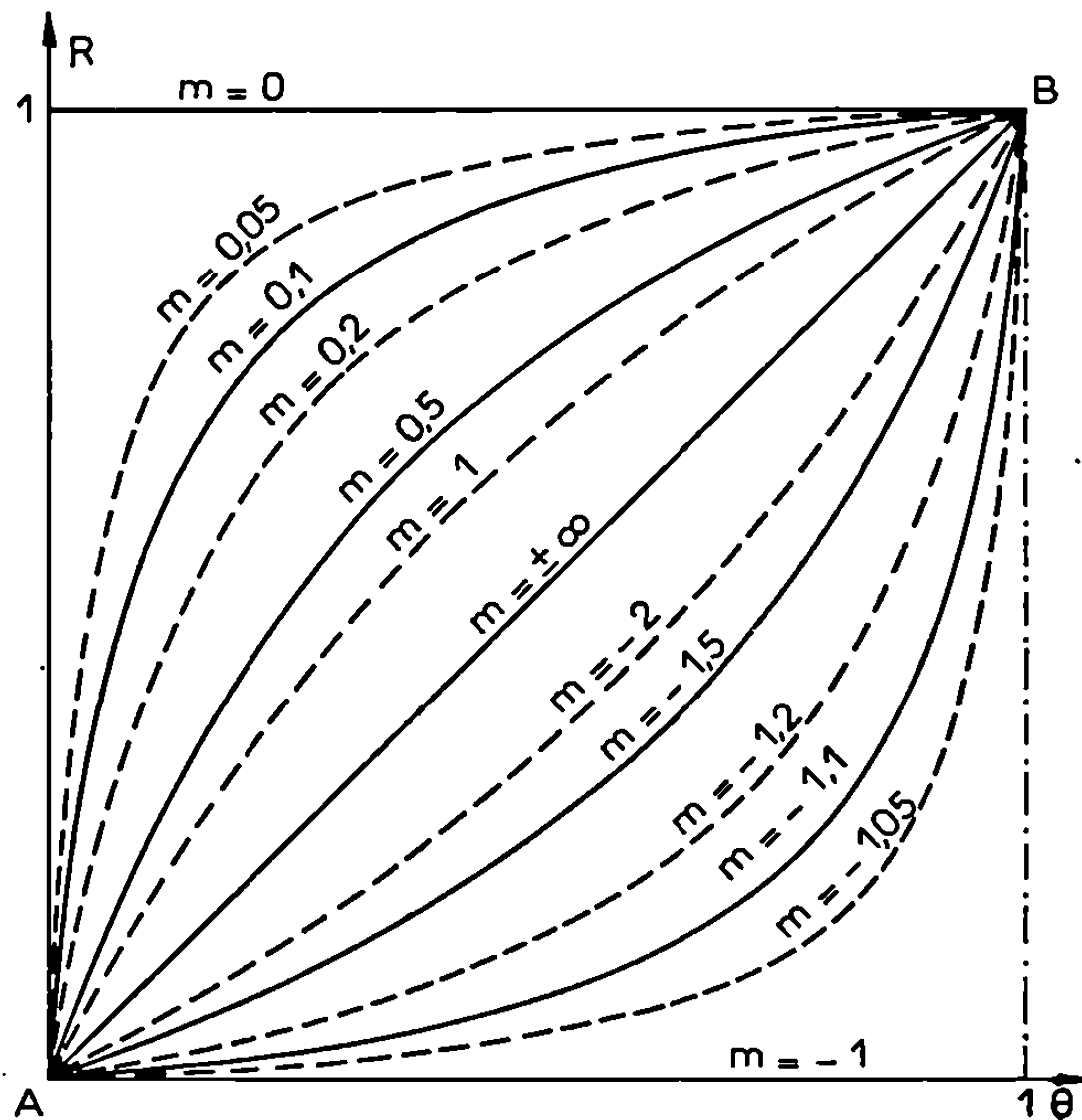


Fig. 2. — Variations du rapport $R = dV/dV_0$ en fonction de $\theta = c/c_0$. L'inhibition correspond aux valeurs négatives de m.

La figure 2 donne les courbes $R = f(\theta)$ en fonction du paramètre m. Dans le cas d'une inhibition, m est inférieur à -1; si l'inhibition est forte, $|m+1|$ est pratiquement inversement proportionnel à $nk_2(D/D')$. Pour θ donné, R est alors d'autant plus grand que $nk_2(D/D')$ est plus petit; ainsi la gazéification avec l'eau est plus homogène qu'avec l'anhydride carbonique; en effet, k_2 est plus petit dans le cas de l'eau car l'hydrogène inhibe moins la réaction avec l'eau que l'oxyde de carbone la réaction avec l'anhydride carbonique; le rapport D/D' est aussi plus petit (0,33 au lieu de 0,80) ainsi que le coefficient stœchiométrique n (1 au lieu de 2).

Par ailleurs, si c'_0 croît, m décroît et R augmente. L'activation est donc meilleure en inhibant par les produits de la réaction.

Ces conclusions ont été vérifiées par une étude expérimentale. A titre d'exemple, on donne les résultats obtenus pour un coke gazéifié par l'anhydride carbonique en présence d'oxyde de carbone et par la vapeur d'eau en présence d'hydrogène.

TABLEAU.

Surface B.E.T. ($m^2.g^{-1}$) *développée sur un même coke usé à 30 %.*

	Réactif.				
	CO, contenant			H_2O contenant	
Température (°C).	0 % CO.	6 % CO.	10 % CO.	0 % H_2.	50 % H_2.
900	58	85	103	157	202
950	48	65,5	67,5	122	161
1000	41,5	46	53	96	126

Ainsi, l'expérience confirme que l'on améliore l'activation en inhibant la réaction. Cet effet est plus important sur les activations par l'anhydride carbonique. La supériorité de la vapeur d'eau comme agent d'activation est liée au pouvoir inhibiteur plus faible de l'hydrogène et à sa plus grande diffusivité.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) M. Bastick, J. Bastick, M. Moutach et H. Guérin, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2524.

(2) H. Guérin et M. Bastick, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 127.

(3) P. L. Walker Jr, F. Rusinko Jr et L. G. Austin, *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, XI, 1959, p. 1343.

(4) F. Boulangier, X. Duval et M. Letort, *Proc. 3rd Conf. on Carbon*, Pergamon Press, 1959, p. 257.

(5) L. Bonnetain et G. Hoynant, *Les Carbones (GFEC)*, Masson, Paris, II, 1965, p. 359 et 360.

(6) J.-M. Perrot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3198.

(7) A. Wheeler, *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, III, 1951, p. 249.

(8) C. Heuchamps, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2955.

(9) J. Gadsby, C. N. Hinshelwood et K. W. Sykes, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 187, 1946, p. 129.

(Laboratoire de Physicochimie industrielle,
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Oxydation du nickel et du cuivre par le monooxyde d'azote.* Note (*) de MM. **Yves Pauleau**, **Marx Azzopardi**, **Lucien Bonnetain** et **Jean Besson**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude de l'oxydation du nickel par le monooxyde d'azote, à des températures comprises entre 550 et 787°C, met en évidence l'existence d'un domaine, entre 550 et 700°C, où l'oxydation obéit à une loi parabolique.

L'oxydation du cuivre par le monooxyde d'azote à des températures comprises entre 500 et 750°C obéit à une loi cinétique linéaire.

Ces résultats sont comparés à ceux obtenus lors de l'oxydation de ces métaux par l'oxygène dans des conditions identiques.

Au contact d'oxygène le nickel et le cuivre s'oxydent suivant des lois cinétiques paraboliques dans de larges domaines de températures et de pression [(1) à (4)].

Il nous a paru intéressant de voir ce que deviennent ces lois lorsque l'agent oxydant n'est plus l'oxygène lui-même, mais un composé tel que le monooxyde d'azote. De fait, les travaux [(5) à (8)] consacrés à ces dernières réactions ne fournissent que des résultats cinétiques assez limités.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance enregistreuse à ressort de silice (type Mac Bain) (9). Dans nos conditions expérimentales, le monooxyde d'azote, bien que thermodynamiquement instable, ne se décompose pas de façon sensible. La coloration rousse spécifique du dioxyde d'azote n'apparaît jamais ; d'ailleurs, les vitesses de décomposition que l'on peut calculer à partir des données de la littérature [(10), (11)], sont beaucoup trop faibles pour rendre compte des vitesses d'oxydation observées pour les métaux étudiés.

Nos résultats peuvent se résumer comme suit.

En ce qui concerne le *nickel*, dans les domaines de température (550 à 787°C) et de pression (10 à 200 mm de mercure) étudiés, l'analyse par rayons X du produit formé montre uniquement la présence d'oxyde NiO; la réaction globale s'écrit donc



$$Ni + NO \rightarrow NiO + 1/2\,N_2.$$

En fonction de la température, deux domaines réactionnels sont à distinguer :

— l'un, de 550 à 700°C (*fig.* 1, courbe 1), pour lequel la loi cinétique est parabolique pendant toute la durée de l'expérience. L'étude micrographique montre que, dans ce domaine, la couche d'oxyde formée est compacte;

— l'autre, au-dessus de 730°C (*fig.* 1, courbe 2), pour lequel la réaction s'accélère brusquement en cours d'expérience. L'étude micrographique

et les mesures de surfaces B. E. T. montrent qu'ici la couche d'oxyde formée est fissurée et d'épaisseur irrégulière.

Dans le domaine parabolique, la pression du monooxyde d'azote (entre 10 et 200 mm de mercure) n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction et l'énergie d'activation de la réaction a une valeur de 43,7 kcal.mole^{-1}, très voisine de celle trouvée pour l'oxydation par l'oxygène [(3), (4)].

Notons qu'avec l'oxygène, dans les mêmes conditions expérimentales, le produit formé est aussi l'oxyde NiO et la loi parabolique. Toutefois

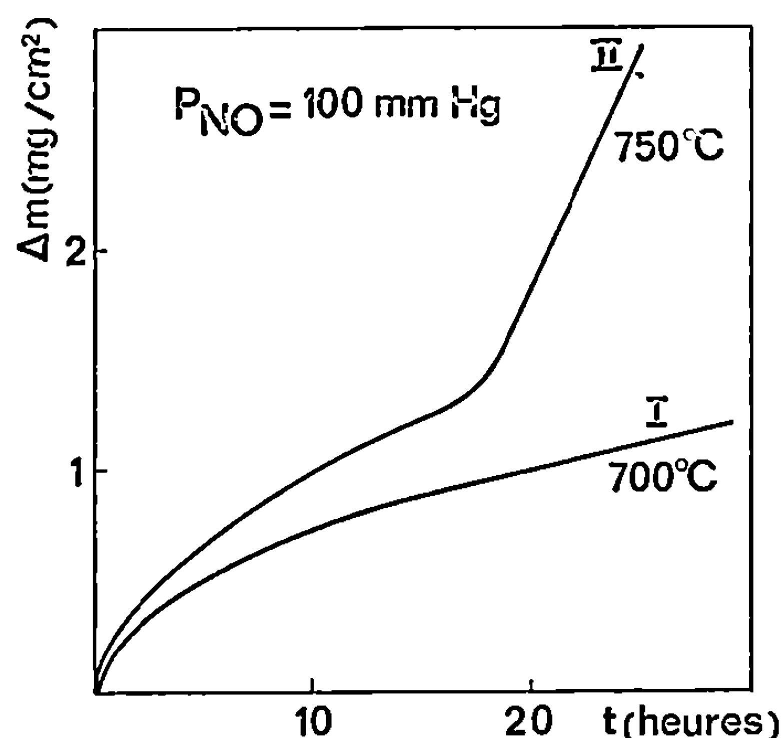


Fig. 1. — Courbes cinétiques d'oxydation du nickel par NO.

l'accélération de la réaction n'apparaît [(3), (4)] qu'à une température d'environ 900°C, nettement plus élevée que pour la réaction avec le monooxyde d'azote.

Dans le cas du *cuivre*, entre 500 et 750°C et pour des pressions de monooxyde d'azote comprises entre 10 et 200 mm de mercure, le seul produit solide décelé est l'hémioxyde Cu_2O en accord avec des travaux antérieurs [(6), (8)] ; la réaction s'écrit donc



$$2\,Cu + NO \rightarrow Cu_2O + 1/2\,N_2.$$

Il est intéressant de noter que, dans les mêmes conditions, l'oxydation par l'oxygène pur conduit à un mélange des deux oxydes CuO et Cu_2O.

La loi cinétique est linéaire (*fig.* 2) dans le domaine étudié, donc différente de celle observée dans le cas de l'oxygène (loi parabolique). La pression est encore sans influence. Une différence notable des énergies d'activation correspondantes (21 kcal.mole^{-1} pour NO, contre 37,7 kcal.mole^{-1} pour O_2), laisse prévoir l'intervention de processus différents dans les mécanismes de ces réactions.

On pourrait se demander dans quelle mesure le dégagement de l'azote qui se forme dans ces réactions est susceptible de modifier la loi cinétique par suite de l'intervention d'un processus limitant de diffusion en phase

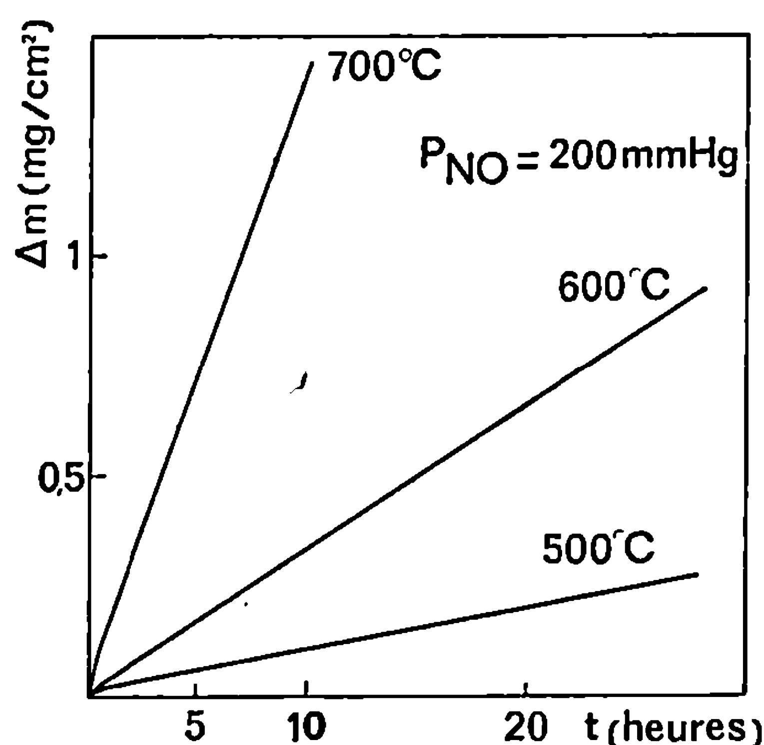


Fig. 2. — Courbes cinétiques d'oxydation du cuivre par NO.

gazeuse, mais les calculs effectués par Pelloux [12] montrent que, dans nos conditions expérimentales, cette hypothèse est à exclure. C'est donc bien la nature de l'agent oxydant qui est la cause des différences observées.

La comparaison entre l'oxydation du cuivre et du nickel par le monoxyde d'azote et par l'oxygène fait donc apparaître certaines analogies et de nombreuses différences. L'étude théorique des réactions à dégagement gazeux que nous effectuons permettra d'en rendre compte, en précisant les processus élémentaires qui limitent la vitesse globale.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) G. Valensi, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1354.

(2) R. F. Tylecote, *J. Inst. Met.*, 81, 1953, p. 681.

(3) E. A. Gulbransen et K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 1958, p. 363.

(4) L. Berry et J. Païdassi, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2810.

(5) P. Sabatier et J. B. Senderens, *Comptes rendus*, 114, 1892, p. 1429 et 120, 1895, p. 619.

(6) E. Schroder et G. Tamman, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 128, 1923, p. 179.

(7) E. Muller et H. Barck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 129, 1923, p. 309.

(8) M. Farber, A. J. Darnell et D. M. Ehrenberg, *J. Electrochem. Soc.*, 102, 1955, p. 446.

(9) J. P. Santon, *Thèse*, Grenoble, 1965.

(10) J. M. Fraser et F. Daniels, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 215.

(11) T. M. Yur'eva, V. V. Popovskii et G. K. Boreskov, *Kinetika i Kataliz*, 6, n° 5, 1965, p. 1041.

(12) A. Pelloux, *Thèse*, Grenoble, 1969.

(Laboratoire d'Étude des Réactions chimiques et électrochimiques minérales, associé au C. N. R. S., 39-41, boulevard Gambetta, 38-Grenoble, Isère.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction polarographique des nitriles éthyléniques. Mise en évidence à l'électrode à gouttes de mercure de l'isomérisation en milieu aprotique du cyanure d'allyle en nitriles crotoniques.* Note (*) de M. JACQUES SIMONET et Mlle DANIÈLE BRETELLE, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'une étude générale sur la polarographie des dérivés allyliques de structure R—CH=CH—CH_2X ([1]) nous nous sommes penchés sur le cas où X = CN, espérant mettre en évidence, conformément aux résultats déjà publiés pour X = Br ou Cl, le départ de $CN^{\ominus}$ après un transfert de deux électrons. Cette hypothèse se trouvait étayée par les résultats obtenus pour la réduction de certains dérivés aromatiques 1.4-dinitriles [([2]), ([3])].

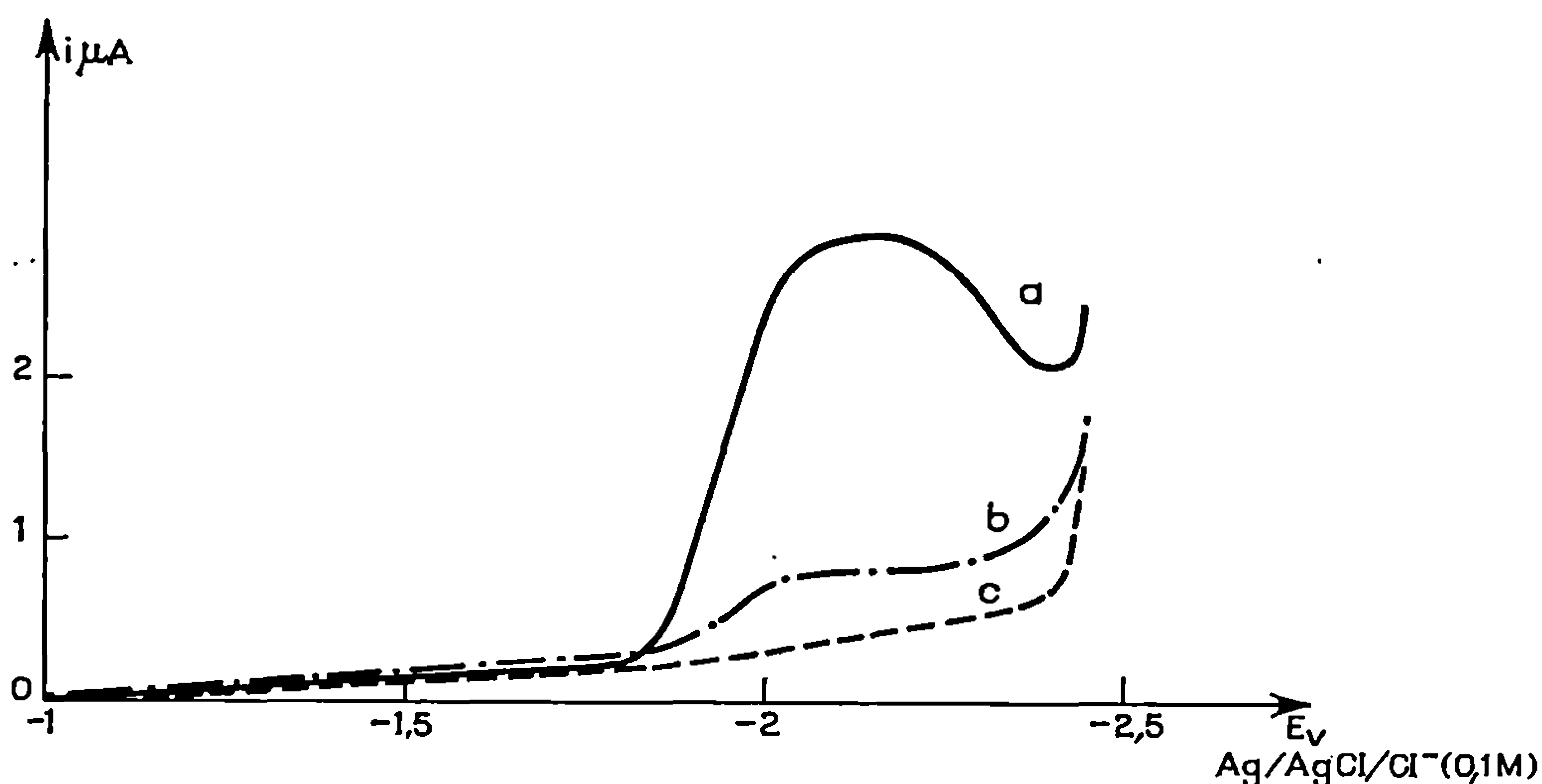
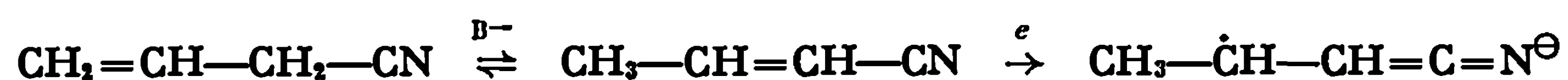


Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel obtenues dans le diméthylformamide. Sel de fond : ClO_4Et_4N (0,1 M).

(a) CH_2=CH—CH_2—C≡N, $c = 10^{-3}$ M;
(b) CH_2=CH—CH_2—C≡N, $c = 10^{-3}$ M + C_6H_5OH, $c = 2.10^{-3}$ M;
(c) CH_3—CH_2—C≡N, $c = 10^{-3}$ M.

De toute évidence, les résultats expérimentaux obtenus pour le cyanure d'allyle ne répondent pas à cette attente. Dans le diméthylformamide anhydre (ClO_4Et_4N, 0,1 M) une seule vague à caractère cinétique (le pic voltammétrique disparaît aux grandes vitesses de balayage) est observée. La comparaison de son courant limite avec celui de produits de structure et de masse semblables pour lesquels le nombre d'électrons échangés est connu, permet de lui faire correspondre un transfert monoélectronique. L'addition dans la solution électrolysée d'un donneur de protons (phénol) entraîne une disparition presque totale de la vague (*fig.* 1).

Nous pensons, dans ces conditions, être en présence de l'isomérisation en milieu nucléophile, du nitrile β-éthylénique en nitrile α-éthylénique :



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CN \overset{B^-}{\rightleftharpoons} CH_3{-}CH{=}CH{-}CN \overset{e}{\rightarrow} CH_3{-}\dot{C}H{-}CH{=}C{=}N^{\ominus}$$

Afin de vérifier une telle hypothèse et compte tenu du fait qu'aucune donnée bibliographique n'existe à notre connaissance sur l'électroréduction

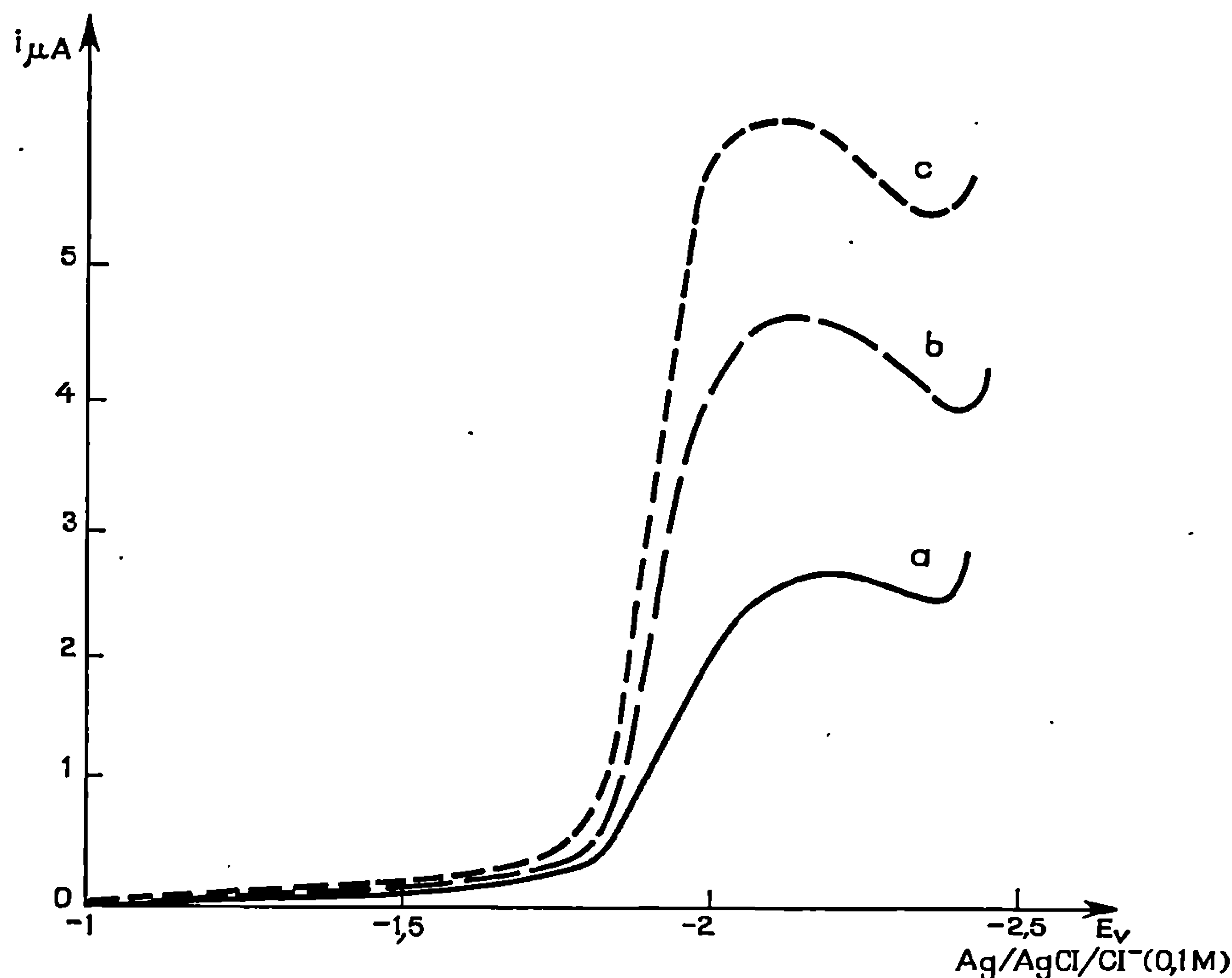


Fig. 2. — Évolution des courbes intensité-potentiel obtenues dans le diméthylformamide (ClO_4Et_4N, 0,1 M) pour $CH_3{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}N$ ($c = 10^{-3}$M) en fonction de la concentration en donneur de protons :

(*a*) C_6H_5OH, $c = 0$;
(*b*) » $c = 2.10^{-3}$M;
(*c*) » $c = 4.10^{-3}$M.

des nitriles crotoniques en milieu aprotique, nous avons été amenés à les synthétiser, pour les réduire à l'élcctrode à gouttes de mercure.

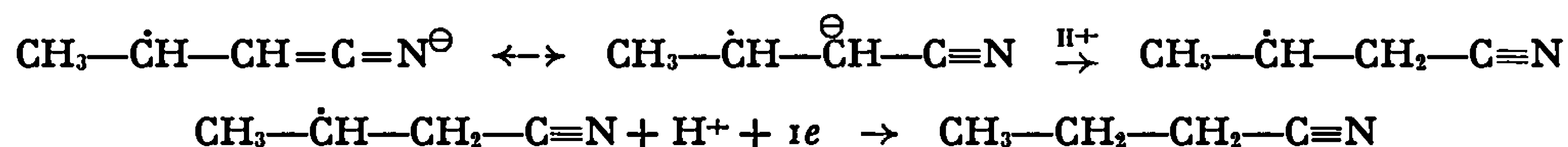
Pour les deux nitriles crotoniques (*cis* et *trans*) une vague de diffusion à 1 F est obtenue. Cette vague augmente quand un donneur de protons est ajouté dans la solution, et devient une vague à 2 F pour (PhOH)s/(dépolarisant)s $\geqq 3$ (*fig.* 2).

On retrouve ici des faits expérimentaux analogues à ceux donnés par Bargain [(4), (5)] pour certains dinitriles éthyléniques conjugués.

DISCUSSION. — Les deux nitriles crotoniques et le cyanure d'allyle donnent des vagues de réduction très semblables, dont les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ sont très voisins. Ceux indiqués dans le tableau ci-dessous sont rapportés à l'électrode $Ag/AgCl/Cl^-$ (0,1 M) dans le DMF. L'erreur apportée par les potentiels de jonction de notre électrode de référence ($\pm$ 20 mV) nous a amenés à réaliser un étalonnage interne grâce à l'ion K^+. Il apparaît ainsi que le nitrile crotonique *trans* est plus facilement réductible ($E_{1/2}/K^+$, él. Hg = — 257 mV) que le dérivé *cis* ($E_{1/2}/K^+$, él. Hg = — 301 mV). Le cyanure d'allyle a un $E_{1/2}$ qui se situe sensiblement entre ces deux valeurs ($E_{1/2}/K^+$, él. Hg = — 277 mV).

Cette valeur moyenne observée peut être expliquée par le fait qu'il prend naissance par isomérisation autant d'isomère *cis* que d'isomère *trans*. Cependant une variation de $E_{1/2}$ peut être causée par l'existence de la cinétique d'isomérisation antécédente. Elle serait sans doute faible étant donné le caractère cinétique relativement peu marqué de la vague. Il faudrait néanmoins tenir compte de la déformation de cette vague, apportée par le caractère autocatalytique de la réaction : la basicité, provoquée par l'accumulation d'anions à l'électrode, croît avec *i* et augmente de ce fait la vitesse d'isomérisation.

Un mécanisme de réduction des nitriles α-éthyléniques peut être proposé : les résultats expérimentaux exposés nous permettent d'envisager la protonation du radical anion, protonation qui détermine le second transfert (mécanisme E. C. E.) :



Comme pour un certain nombre de dérivés carbonylés α éthyléniques [6] la saturation de la liaison éthylénique paraît la plus plausible. Elle est en accord avec la non réductibilité du nitrile saturé (*fig.* 1). L'hydrogénation du groupement nitrile (e, H^+, *e*, H^+) conduisant à une imine éthylénique est peu probable, compte tenu de l'électroaffinité certaine de cette structure [8].

TABLEAU

Caractéristiques des vagues obtenues pour le cyanure d'allyle et les nitriles crotoniques cis *et* trans *dans le DMF.*
Sel de fond : ClO_4Et_4N (0,1 M); électrode de référence : $Ag/AgCl/Cl^-$ (0,1 M).
$t^{1/6} m^{2/3}$ = 1,66 (E = — 2,1 V).

	Milieu aprotique.		Milieu protique.	
	$E_{1/2}$ (V).	i_L (µA).	$E_{1/2}$ (V).	i_L (µA).
$CH_2=CH—CH_2—C\equiv N$	—1,95	2,88	—1,94	0,80
$CH_3—CH=CH—C\equiv N$ *cis*	—1,97	2,88	—1,97	6,00
$CH_3—CH=CH—C\equiv N$ *trans*	—1,93	2,10	-	-

En milieu protique l'obtention d'un ε dinitrile ([7]) par duplication du radical n'est pas incompatible avec notre mécanisme et souligne la compétition entre deux vitesses : protonation puis nouveau transfert ou désactivation du radical par dimérisation au potentiel auquel s'effectue l'électrolyse.

(*) Séance du 26 janvier 1970.
([1]) J. SIMONET, P. MARTINET, H. DOUPEUX et D. BRETELLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (à paraître).
([2]) P. ZUMAN, *J. Polarographic Soc.*, 3, 1967, p. 53.
([3]) J. D. BRAND et B. FLEET, *J. Electroanal. Chem.*, 19, 1968, p. 157.
([4]) M. BARGAIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1948.
([5]) M. BARGAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1990.
([6]) J. SIMONET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (à paraître).
([7]) J. WIEMANN et M. L. BOUGUERRA, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 751.
([8]) P. ZUMAN, *Organic Polarographic Analgsis*, Pergamon Press, 1964, p. 89.

(*Laboratoire de Chimie organique V,*
Groupe de Recherche
sur la réactivité des systèmes insaturés,
Faculté des Sciences,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur certaines piles électriques à effet Volta et phénomènes connexes.* Note (*) de M. **Mathieu Marinesco**, transmise par M. Louis Néel.

Deux électrodes de métaux différents, formant armature d'un condensateur plan dont le diélectrique est l'air ou un gaz inerte, à la température du milieu ambiant, constituent une pile électrique pouvant débiter un courant sur une résistance de charge extérieure.

L'expérience faite avec un couple graphite-acier inox, avec comme diélectrique, de l'air à la température de 18°C et débitant sur un électromètre dont l'impédance d'entrée peut prendre les valeurs 10^{14}, 10^{11} et $10^{9}\,\Omega$ a donné les résultats figurant sur le tableau, en *régime permanent :* R_e, résistance de charge; u, d.d.p. sur R_e, mesurée sur l'électromètre.

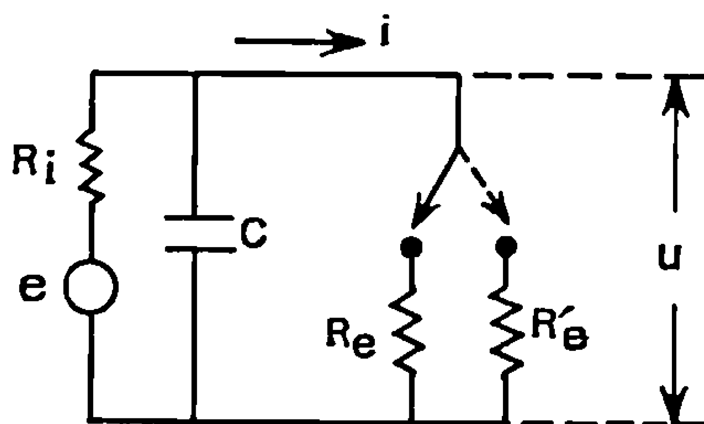


Fig. 1.

Avec les données ci-dessus, on peut calculer la f.m.é. e de la pile et sa résistance interne R_i, en partant du circuit équivalent (*fig.* 1), à l'aide des relations

$$(1)\qquad \frac{R_i}{R_e}=\frac{\dfrac{u}{u'}-1}{\dfrac{R_e}{R'_e}-\dfrac{u}{u'}} \qquad \text{et} \qquad e=\left(1+\frac{R_i}{R_e}\right)u,$$

où u et u' sont les d.d.p. correspondant respectivement aux charges R_e et R'_e. En introduisant dans ces formules les valeurs des *deux premières* colonnes du tableau, on obtient pour e et R_i, les valeurs ci-dessous :

$$e=\left(1+\frac{1}{165}\right)u \approx u = 280\,\text{mV},$$
$$R_i = 6,10^{11}\,\Omega.$$

Ceci n'est valable que si e et R_i ne changent pas avec la charge, ce qui a été vérifié en introduisant dans (1) les valeurs des *deux dernières* colonnes du tableau. En effectuant les calculs, on obtient pour e et R_i les mêmes valeurs que précédemment.

Ceci prouve, en même temps, que la pile ne se polarise pas, le courant étant transporté dans le gaz (faiblement ionisé à la température de 18°C) uniquement par les électrons dont la mobilité est considérablement plus grande que celle des ions, la concentration des deux espèces étant la même.

RÉGIME TRANSITOIRE. CALCUL DE LA CAPACITÉ *c* DU CONDENSATEUR. — Les deux électrodes de la pile constituent, en même temps, les armatures d'un condensateur plan de capacité *c* qu'il s'agit maintenant de déterminer.

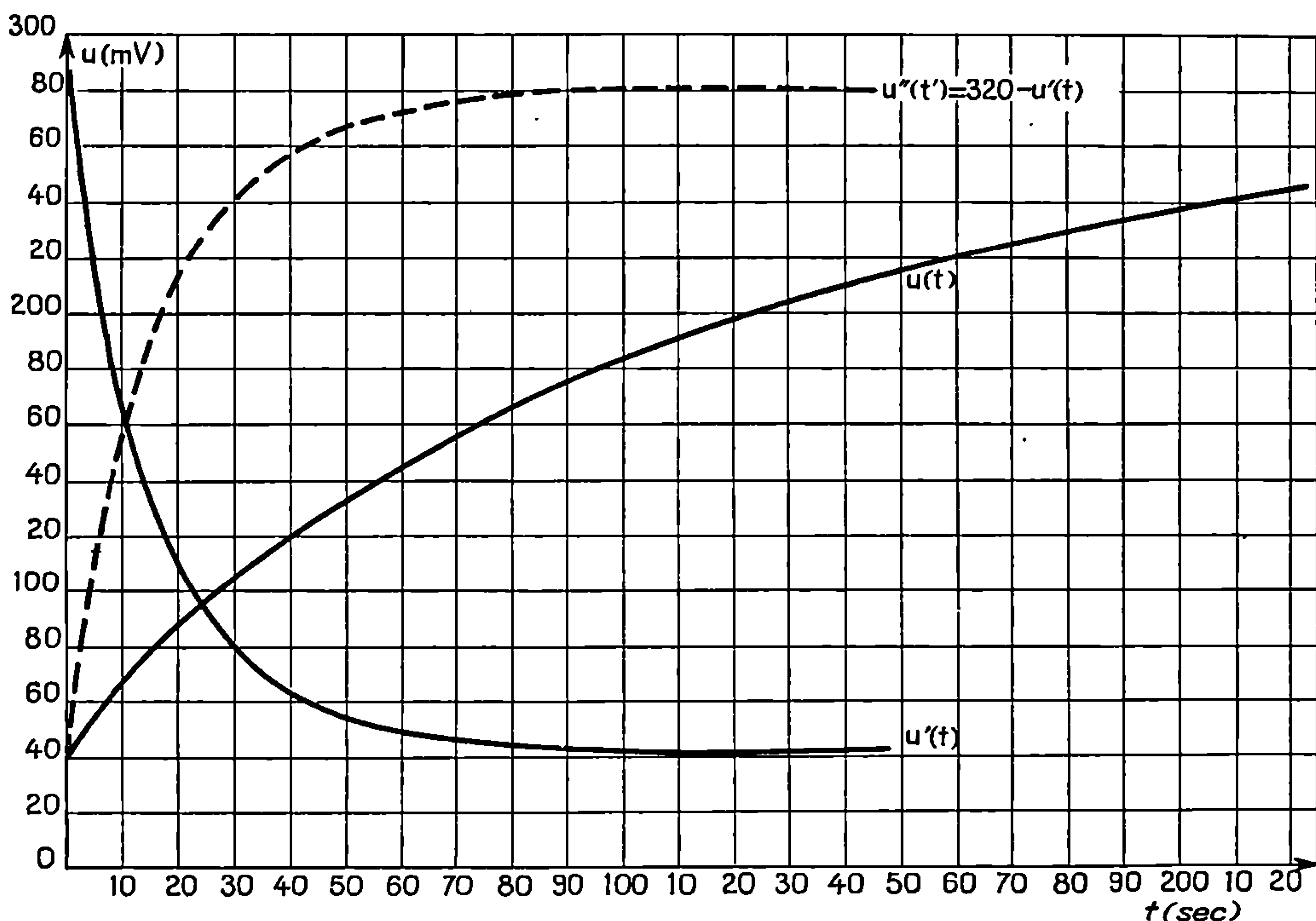


Fig. 2.

En passant de R'_e à $R_e (R'_e < R_e)$, le condensateur se charge à travers une résistance $\rho = (R_i R_e)/(R_i + R_e)$; la tension monte de 40 à 280 mV, suivant une fonction $u(t)$; par l'opération inverse, il se décharge sur une résistance $\rho' = (R_i R'_e)/(R_i + R'_e)$; la tension tombe de 280 à 40 mV, suivant $u'(t)$ (*fig.* 2).

Ainsi qu'on le voit, les courbes $u(t)$ et $u'(t)$ sont d'allure différente. Cependant, si charge et décharge s'effectuaient sur la même résistance ρ' ($\rho' < \rho$), ce qui équivaut à effectuer sur $u(t)$ un changement de variable $t = \tau . t'$, où τ est le rapport des constantes de temps des circuits de charge et de décharge, c'est-à-dire 7 dans le cas de l'expérience en cours, il serait facile de s'assurer que l'on devrait obtenir pour $u(\tau . t') = u''(t')$ une courbe parfaitement symétrique à $u'(t)$, par rapport à une horizontale d'ordonnée égale à 160 mV.

Or, ceci a effectivement lieu ainsi qu'on peut le constater sur la figure 2 (courbe en pointillé), ce qui rend bien compte du fait que le régime transitoire est uniquement dû à la charge et décharge du condensateur de capacité :

$$c = \frac{t_1}{\rho' \ln 2} = 1,7.10^{-4} \mu F,$$

où t_1, temps dont l'ordonnée sur la courbe $u'(t)$ (*fig.* 2) est égale à 160 mV.

PROVENANCE DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE DÉBITÉE PAR LA PILE. — L'énergie électrique débitée par la pile provient de la chaleur empruntée au milieu ambiant (toute réaction chimique étant exclue), à la suite du processus de la « diffusion compensée » (Karpen) dont nous avons présenté la théorie dans des travaux antérieurs [(1) à (4)]. Des résultats tout à fait analogues ont été obtenus avec d'autres couples de métaux différents.

$R_e (\Omega)$	10^{14}	10^{11}	10^{9}
u(mV)	280	40	4,7

L'existence de ces piles, comme aussi celle des piles à concentration d'oxygène (4), met en discussion la théorie actuelle des piles à effet Volta, à radiations ionisantes, par isotopes [(5), (6)], suivant laquelle l'énergie électrique serait empruntée à l'énergie des radiations, tout comme pour les piles classiques dont l'énergie électrique est empruntée à l'énergie chimique.

Cette théorie ne peut expliquer l'existence et le fonctionnement des piles qu'on vient de présenter, tandis que la théorie de la « diffusion compensée » donne une explication unitaire du fonctionnement de toutes les piles électriques connues et permet d'en prévoir de nouvelles.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

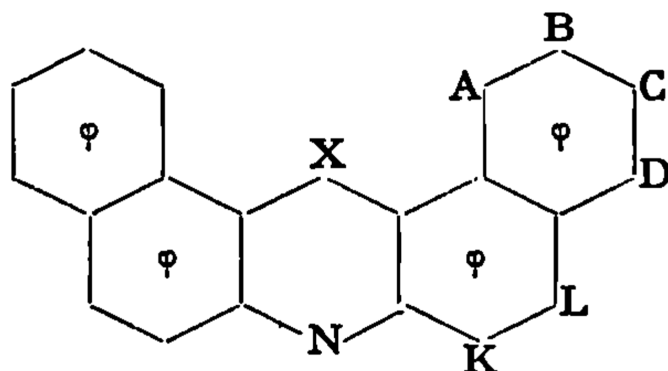
(1) M. MARINESCO, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 307.
(2) M. MARINESCO, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1762.
(3) M. MARINESCO, *Rev. gén. Électr.*, 77, 1968, p. 1064.
(4) M. MARINESCO, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1492.
(5) E. BRODA et T. SCHÖNFELD, *Die technischen Anwendungen der Radioactivität*, V. E. B. Verlag, Berlin, 1957.
(6) E. G. LINDER, P. RAPPAPORT et J. J. LOFERSKI, *La conversion directe de l'énergie des rayonnements* (*Actes de la Conférence internationale de Genève*, août 1955, XV, p. 336).

(*Rue Julius-Fucic*, 27, *Sector* II,
Bucarest,
République Socialiste de Roumanie.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE APPLIQUÉE. — *Analyse directe du spectre de résonance magnétique nucléaire de la dibenzo-a-j-acridine.* Note (*) de MM. **Bernard Clin** et **Bernard Lemanceau**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Introduction. — Au cours de l'étude en R. M. N. de composés hétérocycliques condensés cancérogènes et non cancérogènes, et de leurs interactions avec le milieu, nous avons été amenés à améliorer les méthodes d'analyse spectrale ([1]), à utiliser la double résonance, et à appliquer une méthode directe ([2]) sur des spectres du type ABC et ABMX selon la notation de Batterham ([3]). Nous présentons ici l'analyse du spectre de la dibenzo-*a*-*j*-acridine.

Expérimentation. — Le spectre de la dibenzo-*a*-*j*-acridine en solution dans $CDCl_3$ a été enregistré sur un spectromètre « Varian HA-100 », en utilisant le T. M. S. comme référence interne. L'analyse a été faite dans l'approximation, justifiée *a posteriori* par les résultats, du type ABCDKLX, et conforme au schéma ci-dessous :



Attribution des déplacements chimiques aux différents protons. — 1° Sur le spectre expérimental apparaît vers les champs faibles une raie isolée que l'on peut *a priori* attribuer au proton X : On peut en effet s'attendre à un « déblindage » de ce proton qui occupe une position « angulaire » selon les notations de Martin ([4]). Une mesure de la valeur de l'aire de cette raie justifie pleinement cette attribution.

2° On observe également dans le massif principal quatre raies constituant le quadruplet d'un spectre de type AB. L'examen des spectres de benzacridines monosubstituées nous a permis de proposer l'attribution suivante : le proton K est celui, de ces deux noyaux, qui résonne vers les champs les plus faibles.

3° Le proton A subit un effet de « déblindage » analogue à celui du proton X : On peut donc lui attribuer les transitions isolées observées entre le massif principal et la raie du proton X. L'attribution des raies aux protons BCD peut alors être déduite des valeurs des constantes de couplages obtenues par le calcul.

Attributions des différentes transitions. — L'attribution de toutes les raies du spectre a pu être réalisée de la façon suivante : l'éloi-

gnement des transitions du proton A vis-à-vis de celles des trois autres nous a permis de réaliser une série d'expériences de doubles-résonances.

1° En irradiant la fréquence moyenne de résonance du proton A, avec un champ d'intensité notable, nous avons enregistré le spectre découplé des protons BCD : ce spectre correspondant à un système de trois spins, a pu être analysé à l'aide d'un programme de calcul direct des paramètres à partir des fréquences expérimentales, que nous avons écrit suivant le principe décrit par Banwell et Primas [2] dans le cas d'un système à deux spins. L'examen de ce spectre a permis par ailleurs de conclure à l'existence

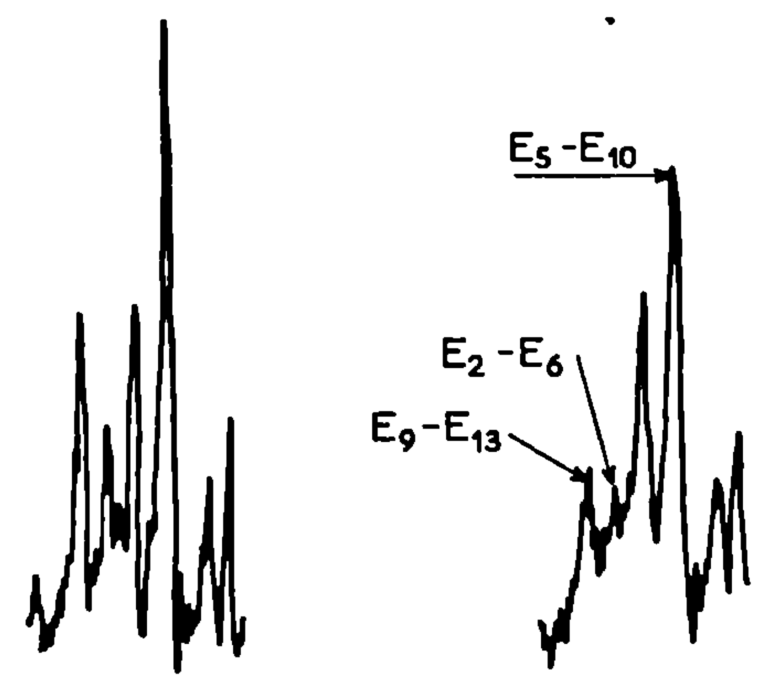


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Sans « tickling ».

Fig. 2. — « Tickling » sur (E_{10}-E_{13}).

d'une constante de couplage J_{AL} inférieure à 0,4 Hz. L'examen du spectre enregistré en irradiant la fréquence de transition du proton X a permis de la même façon de conclure à l'existence de deux constantes de couplages :

J_{AX} inférieure à 0,4 Hz et J_{KX} de l'ordre de 0,5 Hz.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus récemment par Bartle, Jones et Matthews sur le 1.2-benzanthracène [3].

2° Nous avons pu réaliser par ailleurs des expériences de « spin-tickling » dont nous présentons ci-dessus un exemple (*fig.* 1 et 2).

Les raies notablement modifiées peuvent être attribuées aux transitions que nous avons notées (E_9-E_{13}) et (E_5-E_{10}), ce qui est en accord avec la théorie du « tickling ». En fait, la transition (E_2-E_6) est également modifiée car l'irradiation de (E_{10}-E_{13}) affecte (E_3-E_6), ces deux raies étant presque confondues dans le massif attribué au proton A.

3° Enfin, l'attribution complète des transitions du spectre de la partie ABCD, a pu être réalisée à l'aide d'un programme de calcul des

paramètres utilisant la méthode directe déjà citée, appliquée au cas d'un système de quatre spins. Ce programme permet de calculer, à partir de huit transitions judicieusement choisies, les paramètres d'un spectre présentant la symétrie suivante, proposée et justifiée par Batterham et coll. [3]

$$J_{AB} = J_{CD} \quad \text{et} \quad J_{AC} = J_{BD}.$$

Le spectre calculé à partir de ces paramètres présente des transitions pour des valeurs des fréquences très proches de celles du spectre initial : Une

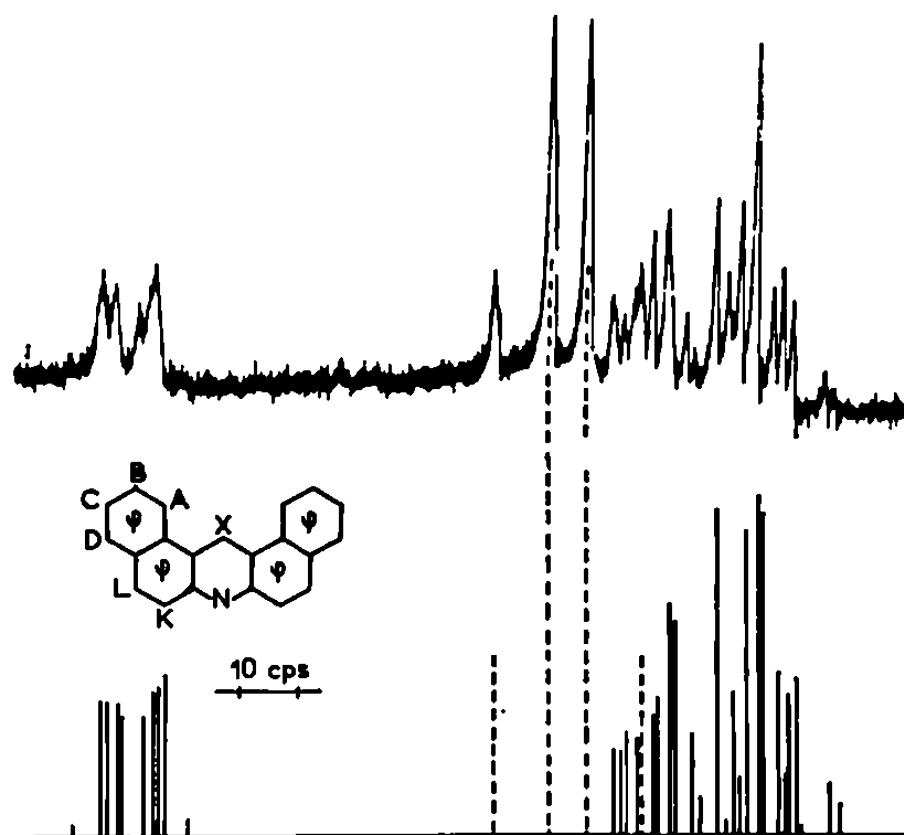


Fig. 3.

attribution complète s'en déduit donc immédiatement, et permet une utilisation très simple d'une méthode telle que celle de Swalen et Reilly.

Ces attributions sont en accord avec celles proposées [6] par exemple, pour le 1.2-benzanthracène ou le 1.2, 5.6-dibenzanthracène.

Résultats. — Nous présentons ci-après les valeurs des déplacements chimiques exprimés en parties par million par rapport au T. M. S. et comptés positivement vers les champs décroissants, ainsi que les valeurs des constantes de couplages exprimées en hertz. Ces résultats ont été obtenus en utilisant la méthode de Swalen et Reilly, avec un test de convergence portant sur la quatrième décimale. Les valeurs théoriques des fréquences sont en accord avec les valeurs expérimentales à mieuxde 0,1 Hz près.

Tableau.

δX.	δA.	δK.	δL.	δD.	δB.	δC.
9,89	8,57	7,90	7,76	7,69	7,55	7,47
J_{AB}	J_{AC}	J_{AD}	J_{BC}	J_{BD}	J_{CD}	J_{KL}
8,51	0,97	0,76	7,28	1,62	8,17	8,90

Nous présentons ci-dessus le spectre expérimental et le spectre théorique associés aux protons ABCDKL (*fig.* 3).

MM. Jacquignon et Perrin nous ont fourni la dibenzo-*a*-*j*-acridine, et nous ont communiqué les spectres enregistrés à 60 MHz, de plusieurs benzacridines substituées.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) B. Clin et B. Lemanceau, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1327.

(2) C. N. Banwell et H. Primas, *Mol. Phys.*, 6, 1963, p. 225.

(3) T. J. Batterham, L. Tsaï et H. Ziffer, *Aust. J. Chem.*, 17, 1964, p. 163. Ces auteurs utilisent la notation ABMX qui correspond dans cette étude à la notation BCAD.

(4) R. H. Martin et coll., *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 897.

(5) K. D. Bartle, D. W. Jones et R. S. Matthews, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 2701.

(6) K. D. Bartle, D. W. Jones et R. S. Matthews, *Specirochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 1603.

(*Centre de Recherches Paul Pascal,*
Domaine Universitaire,
33-*Talence, Gironde.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'écrouissage du fer de zone fondue sur la perméabilité et le coefficient de diffusion de l'hydrogène cathodique.* Note (*) de M. Wladislav Raczinsky et Mme Simone Talbot-Besnard, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié le rôle des défauts réticulaires créés par l'écrouissage du fer dans le phénomène de diffusion de l'hydrogène. On a constaté une diminution de la vitesse de diffusion de ce gaz en présence de ces défauts. La diminution de vitesse est la même pour des écrouissages compris entre 6 et 71 %.

L'influence de la déformation plastique du fer et des aciers sur la perméabilité P et le coefficient de diffusion D de l'hydrogène dans ces métaux a été étudiée, depuis longtemps. Certains chercheurs ont trouvé un maximum sur la courbe de perméabilité en fonction du taux d'écrouissage ε [(1) à (3)]. On a constaté que les membranes d'acier (1) et de fer Armco (3) écrouies au-dessus de 60 % sont presque imperméables à l'hydrogène cathodique. D'après certains travaux [(3) à (7)] l'écrouissage diminue le coefficient de diffusion et augmente l'énergie d'activation de ce processus mais les valeurs obtenues sont dispersées.

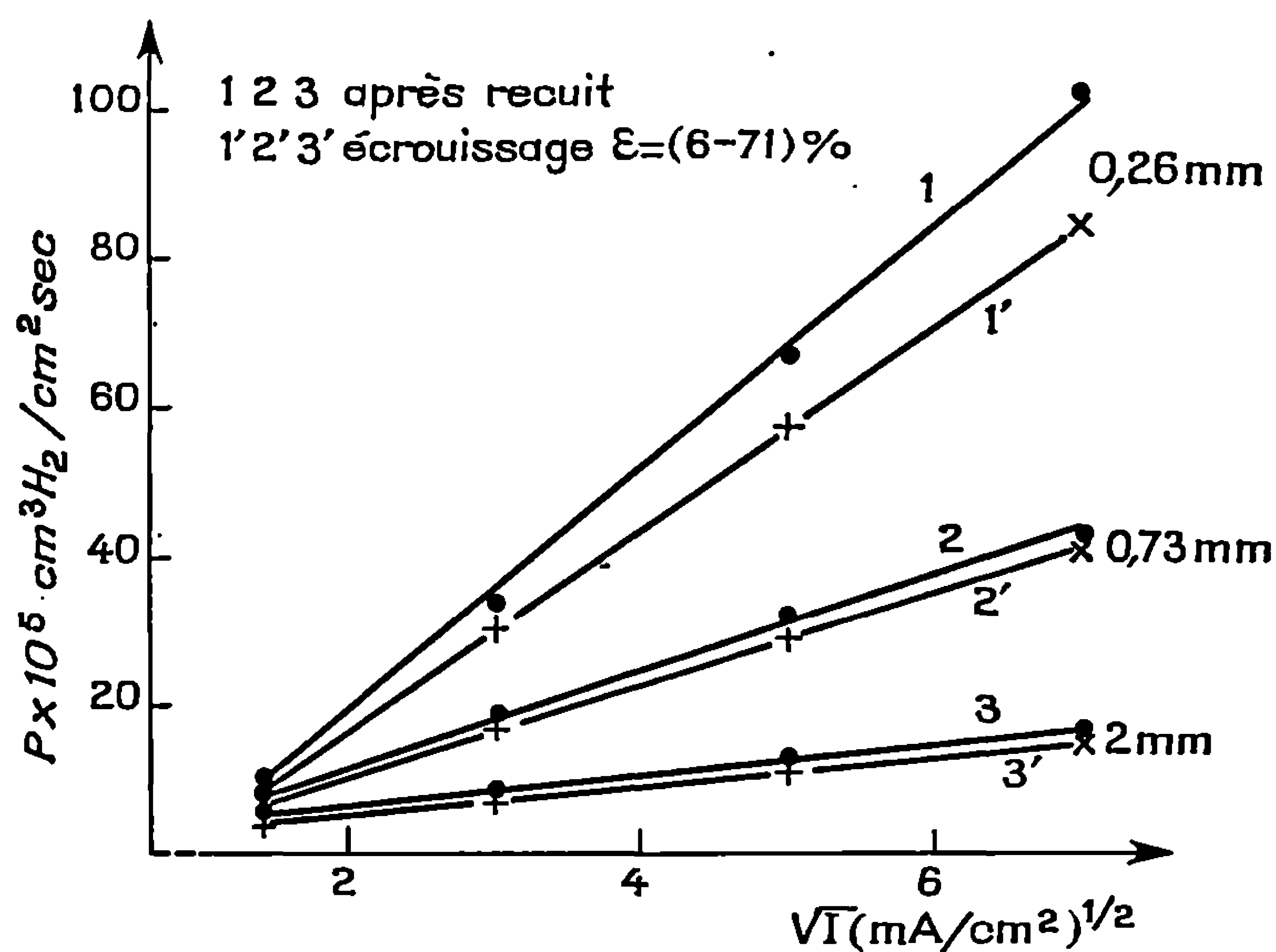


Fig. 1. — Perméabilité en fonction de $\sqrt{I}$.
1, 2, 3 : Courbes relatives à un fer recuit pour des membranes d'épaisseur : 0,26, 0,73 et 2 mm.
1', 2', 3' : Courbes relatives au fer écroui entre 6 et 71 %.

Il est difficile d'interpréter ces résultats si on suppose que l'écrouissage ne fait qu'augmenter la densité des dislocations, il semble qu'il y ait

également formation de défauts macroscopiques puisque la déformation plastique des métaux impurs diminue leur densité ([8]).

Dans ce travail, on a utilisé le fer de zone fondue ZF qui, à l'état recuit, donne des résultats reproductibles et dans lequel on n'observe pas la création de soufflures même si la perméabilité et donc la concentration de l'hydrogène sont grandes ([9]).

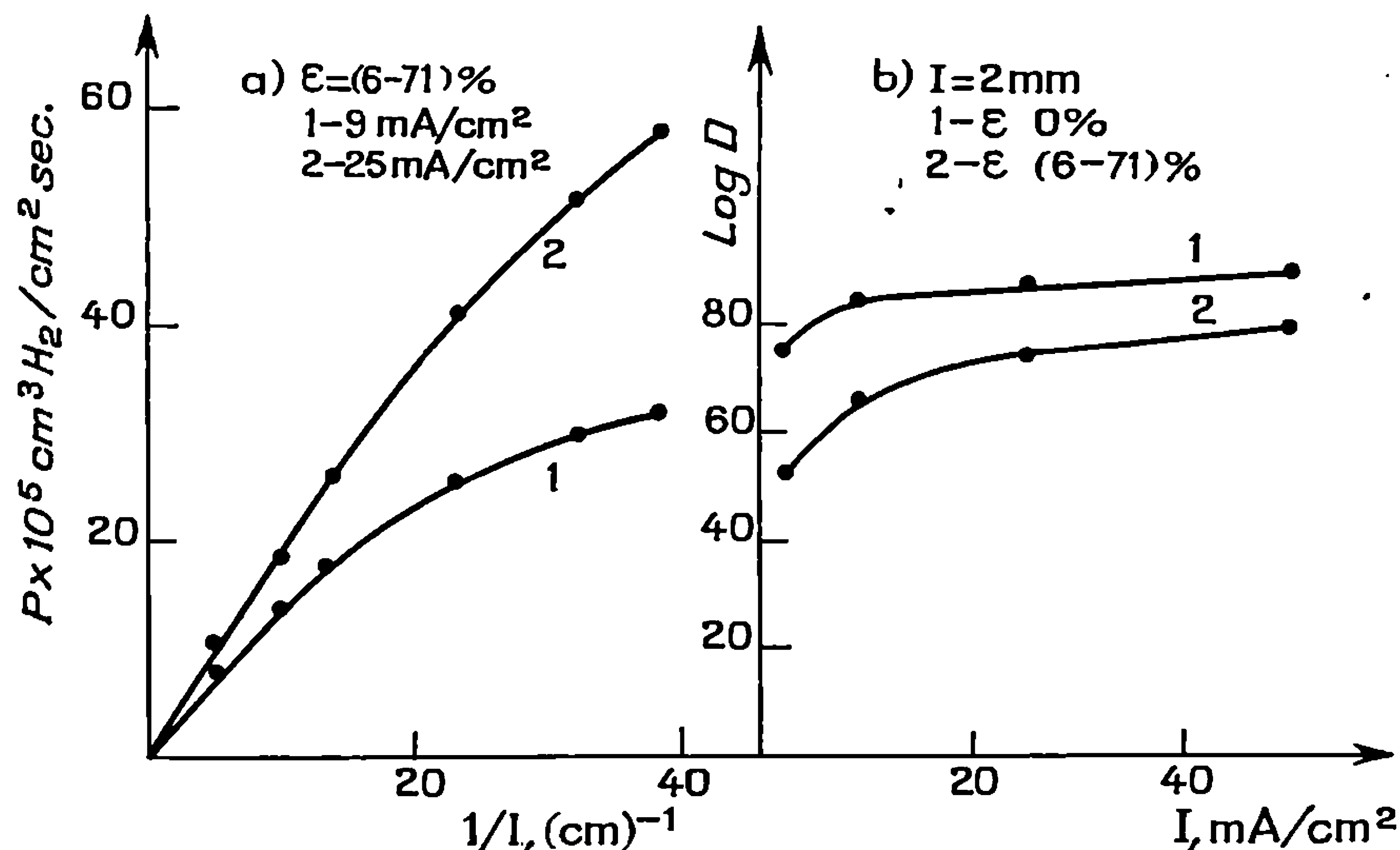


Fig. 2.

(*a*) Perméabilité en fonction de 1/*l* pour deux valeurs de la densité de courant.
(*b*) Log D en fonction de I.
1 : métal recuit; 2 : métal écroui entre 6 et 71 %.

Pour augmenter le nombre de défauts réticulaires dans le fer on a préparé par laminage des membranes ayant un écrouissage variant de 6 à 71 %. L'appareil, la technique de mesure et les calculs ont été décrits précédemment [([9]), ([10])]. Les courbes expérimentales de l'influence de la densité de courant I sur la perméabilité P de l'hydrogène à travers des membranes écrouies à différents taux sont reportées sur la figure 1. On voit que la déformation plastique du fer ZF diminue seulement un peu la perméabilité sans changer la linéarité de $P = K\sqrt{I}$. Plusieurs expériences effectuées successivement sur une même membrane donnent les mêmes résultats. On n'a pas observé de soufflure sur la surface des échantillons.

L'augmentation de la densité de dislocations par l'écrouissage ne provoque pas la création de défauts macroscopiques. Donc les défauts réticulaires introduits par laminage ne sont pas des sites de recombinaison de l'hydrogène atomique ou protonique en hydrogène moléculaire.

L'influence de l'épaisseur des membranes *l* sur P est représentée sur la figure 2 *a*. La forme des courbes relatives au fer écroui est la même que pour le fer recuit ([9]).

On a aussi étudié l'influence de la densité de courant sur la valeur expérimentale du coefficient de diffusion (*fig.* 2 *b*). La valeur de D reste plus faible dans le fer écroui que dans le fer recuit et elle varie plus fortement avec l'augmentation de I. Par exemple, pour $I = 9\ mA/cm^2$, les valeurs sont respectivement $4{,}6.10^{-5}$ et $7.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$ et pour $I = 50\ mA/cm^2$, on obtient $6{,}35.10^{-5}$ et $8.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$. Les valeurs de D sont calculées

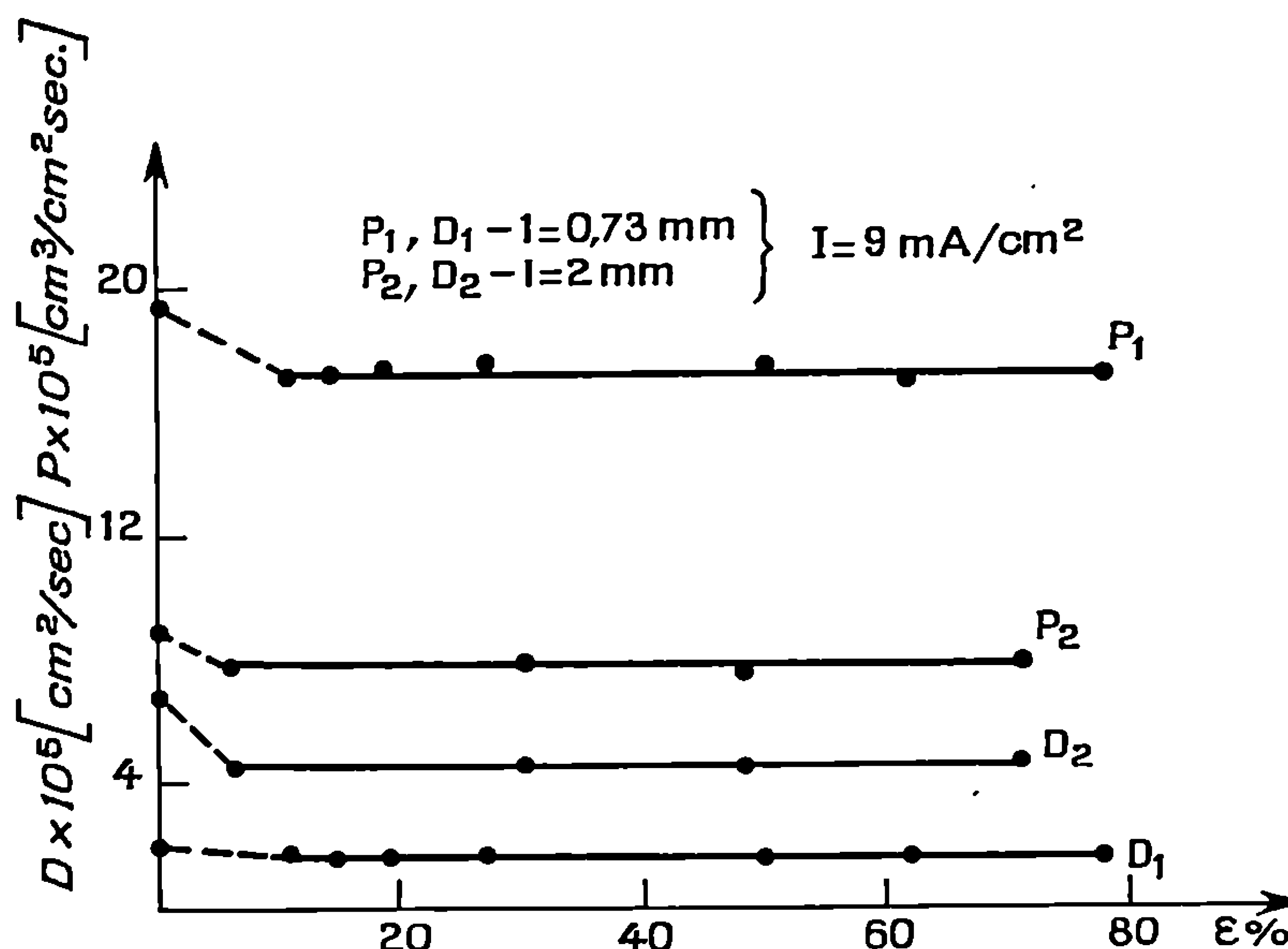


Fig. 3. — Perméabilité et coefficient de diffusion en fonction du taux d'écrouissage par laminage.

d'après la relation $L = l^2/6D$, où L est le temps de retard. Mais s'il existe dans le métal des pièges pour l'hydrogène, L dépend non seulement de l et de D mais aussi de N, K/p et C ([11]) où N, nombre de pièges par unité de volume du métal; K/p, rapport des coefficients de la vitesse de piégeage et de la vitesse de sortie de l'hydrogène des pièges; C, concentration de l'hydrogène non piégé. Si $K/p \neq 0$, l'augmentation de N doit augmenter la valeur expérimentale de L mais l'augmentation de C conduit au résultat inverse, ce qui est en accord avec l'expérience.

L'influence du taux d'écrouissage ε sur P et D est reportée sur la figure 3. On a constaté pour des membranes de deux épaisseurs différentes qu'à l'inverse des métaux impurs [([1]) à ([3])] il n'existe aucun maximum sur les courbes $P = f(\varepsilon)$. Dans le domaine $\varepsilon = 6$ à 71 %, P reste constante ainsi que la valeur apparente D_1 et la valeur réelle D_2. La différence entre D_1 et D_2 s'explique par l'influence de l'épaisseur des membranes sur la valeur expérimentale de D ([10]). D_2 caractérise la vitesse du déplacement de l'hydrogène dans le métal qui possède des défauts réticulaires, lesquels piègent les atomes de ce gaz. Le fait que P_2 et D_2 soient indépendants

de ε entre 6 et 71 %, permet de conclure que l'écrouissage dans ce domaine ne fait pratiquement pas varier le nombre de pièges, ce qui est approximativement en accord avec les mesures de la densité de dislocations en fonction de l'écrouissage [12].

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) H. Schumann et P. Erdmann-Jesnitzer, *Arch. Eisenhüttenw.*, 24, 1953, p. 353.
(2) P. E. Laoasse et L. Lillet, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 37, 1960, p. 721.
(3) W. Raczynski et S. Stelmach, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 9, 1961, p. 633.
(4) U. V. Bhat et H. K. Lloyd, *J. Iron Steel Inst.*, 165, 1950, p. 382.
(5) R. C. Frank, D. E. Swets et D. L. Fry, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 892.
(6) T. P. Radhakrishnan et L. L. Shreir, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 889.
(7) M. Dadian et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 263, 1966, p. 1114.
(8) J. W. Keller et H. M. Davies, *J. Metals Trans. A.I.M.E.*, 5, 1953, p. 44.
(9) W. Raczynski et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 294.
(10) W. Raczynski et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1498.
(11) A. McNabb et P. K. Foster, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 227, 1963, p. 618.
(12) D. Griffiths et J. N. Riley, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 755.

(C.E.C.M.,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude cinétique des transformations de l'alliage de titane* $TA_6V_6E_2$ *en conditions isothermes.* Note (*) de MM. **Félix Quemper, Bernard Hocheid, Claude Beauvais** et **Michel Rapin**, présentée par M. Paul Bastien.

Les courbes T. T. T. relatives aux transformations de l'alliage de titane $TA_6V_6E_2$ déterminées par les auteurs montrent qu'au-dessus de 700°C, c'est la réaction β C.C $\rightarrow \alpha$ H.C. qui est seule mise en jeu. En dessous de cette température apparaît de la martensite α' et l'on assiste jusqu'à 600°C à une double décomposition : $\beta \rightarrow \alpha$ et $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$. Au-dessous de 600°C, α' subsiste même après des maintiens prolongés. Un durcissement très important de l'alliage au-dessous de 500°C est attribué à l'apparition de phase ω.

Plusieurs travaux portant sur les traitements thermiques de l'alliage de titane $TA_6V_6E_2$ (6 % Al, 6 % V, 2 % Sn) ont été publiés [notamment ([1]), ([2])] mais nous n'avons trouvé aucun renseignement complet et précis sur la cinétique des transformations de l'alliage en conditions isothermes. Ceci nous a amené à déterminer les courbes T. T. T. correspondantes.

Nous rappelons qu'au-dessus de 955°C, cet alliage est monophasé et possède la structure β cubique centrée, et qu'à l'équilibre, au-dessous de cette température, apparaît une seconde phase α hexagonale compacte, pauvre en vanadium, qui devient majoritaire à l'ambiante. Une trempe énergique, à partir du domaine β, lui confère la structure martensitique α' hexagonale, très proche de la structure α.

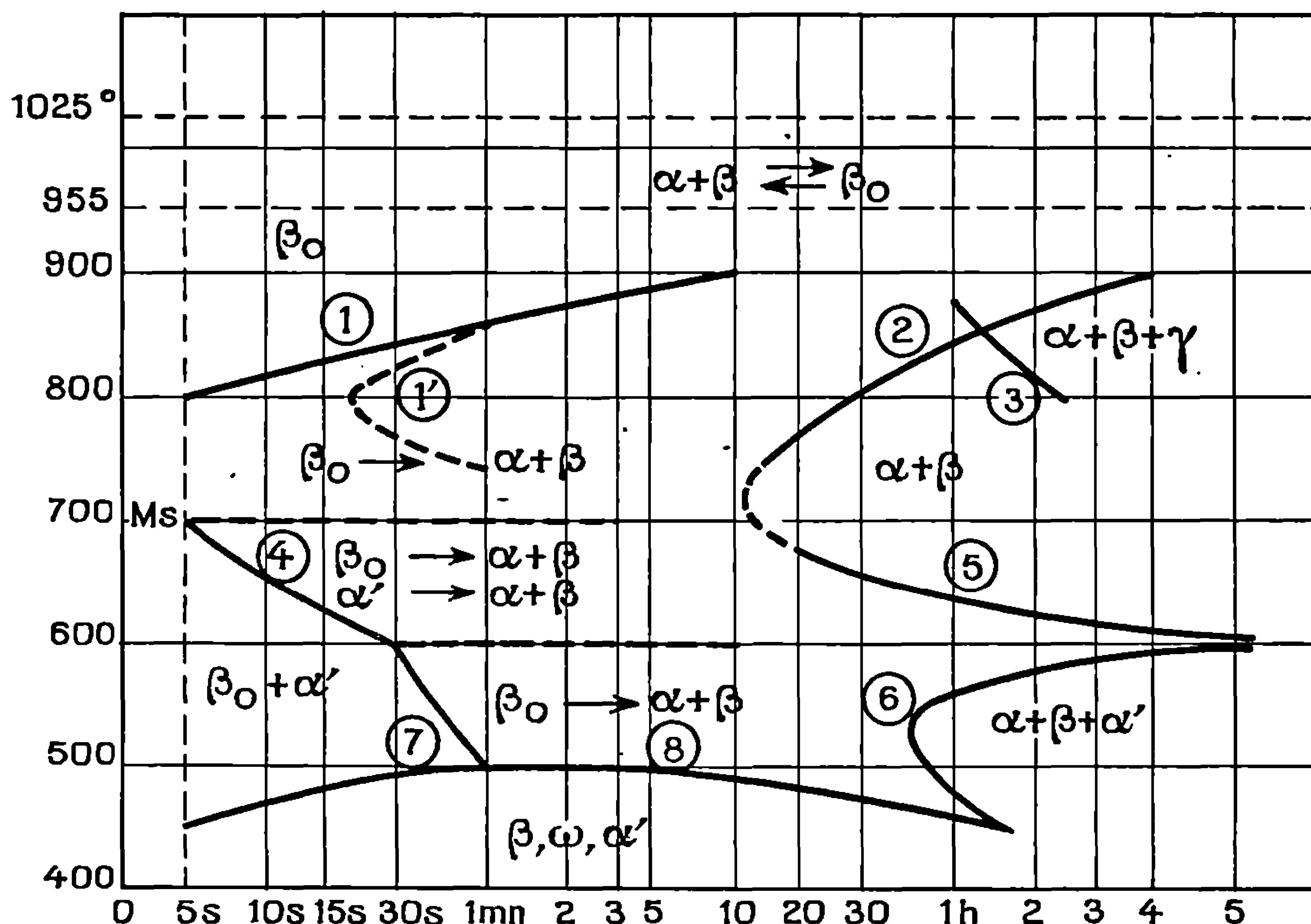
Étude des transformations en conditions isothermes. — Les courbes T. T. T. ont été déterminées à l'aide d'échantillons de très faible masse (2 g) après mise en solution totale à 1025°C pendant 30 mn (pour faciliter l'exposé, nous appellerons β_0 la phase β obtenue après mise en solution). Une température caractéristique importante pour le tracé des courbes est le point M_s de la transformation $\beta_0 \rightarrow \alpha'$. Des dilatométries effectuées sur une machine « Gleeble » ont montré que ce point M_s était approximativement à 700°C.

Quatre domaines de température distincts apparaissent nettement (*fig.*).

1. *Au-dessus de* $M_s = 700$°C. — La courbe n° 1 de début de transformation $\beta_0 \rightarrow \alpha + \beta$, déterminée par micrographie, montre qu'au-dessous de 800°C les temps d'incubation sont inférieurs à 5 s. La courbe n° 2 de fin de transformation a été déterminée par dilatométrie.

Nous remarquons une ligne n° 3 supplémentaire dans le domaine 800-850°C. Des essais radiocristallographiques ont mis en évidence, pour ces températures et après des maintiens prolongés, l'apparition d'un composé intermétallique γ de structure hexagonale compacte du type Ti_3Al, dont la présence avait déjà été constatée par d'autres auteurs ([2]).

Une dernière courbe n° 1′ figure en pointillé sur le diagramme. A droite de cette courbe, la phase β résiduelle se transforme en martensite α′ par arrêt de maintien isotherme à l'eau. A gauche apparaît une martensite α″ qui se caractérise par un dédoublement de certaines raies de diffraction propres à α′. Nous attribuons l'existence de α″ à l'accroissement de la teneur en vanadium de β pendant le maintien isotherme.



Courbes T. T. T. après mise en solution à 1025°C, 30 mn.

2. *Entre* $M_s = 700$ *et* 600°C (M_F étant beaucoup plus bas). — Entre la ligne n° 4 déterminée par micrographie et la ligne n° 5 déterminée par dilatométrie, on assiste à la décomposition de β_0 résiduelle non transformée en martensite $\beta_0 \to \alpha + \beta$. Les rayons X montrent de plus que la martensite α′ formée au cours de la trempe n'est pas stable. Ce type de décomposition $\alpha' \to \alpha + \beta$ a été signalé récemment ([3]) dans l'alliage TA_6V. Elle a lieu en même temps que la précédente. L'une déclenche l'autre sans qu'il soit possible de dire laquelle. Au-delà de la ligne n° 5 la martensite α′ semble avoir totalement disparu.

3. *Entre* 500 *et* 600°C. — On n'assiste plus qu'à la transformation $\beta_0 \to \alpha + \beta$ entre les courbes n°s 6 et 7.

4. *Entre* 500 *et* 400°C. — Dans la zone approximativement délimitée par la ligne n° 8 nous pensons avoir mis en évidence l'existence d'une

phase supplémentaire métastable, la phase ω [4]. Seuls des chiffres de duretés anormalement élevées nous ont permis de faire cette hypothèse.

Conclusions. — Comme une étude précédente [3] sur le TA_6V, celle-ci montre que la martensite α′ n'est pas stable. Mais contrairement à ce qui se passe dans le TA_6V, on note l'apparition dans le $TA_6V_6E_2$ d'un composé Ti_3Al. La phase ω semble également faire son apparition.

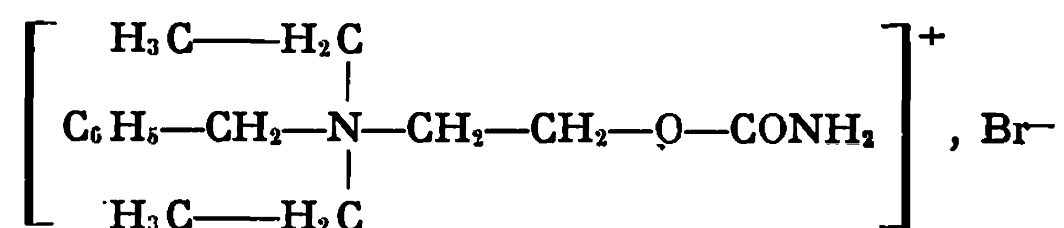
(*) Séance du 22 décembre 1969.

[1] L. Seraphin et R. Castro, *Techn. mod.*, n° 2, février 1966, p. 33-41.
[2] R. Molinier et J. Moulin, *Mém. scient. Rev. Met.*, 65, 1968, p. 296-305.
[3] B. Hocheid, R. Klima, C. Beauvais et M. Rapin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1936.
[4] B. S. Hickman, *J. Inst. Met.*, 96, 1968, p. 330-337.

(B. H. : C. E. A.,
B. P. n° 61,
92-*Montrouge*,
Hauts-de-Seine.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structures cristallines des dérivés de la carbamoylcholine. Bromure de diméthyl-5.6 phényl-4 carbamoylcholine.* Note (*) de Mlles **Anny Babeau** et **Yvette Barrans**, présentée par M. Jean Wyart.

Le bromure de diméthyl-5.6 phényl-4 carbamoylcholine a été synthétisé à l'Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris (¹) :



La maille cristalline orthorhombique, de symétrie spatiale P *bca*, a pour paramètres :

$$a = 31,430 \pm 0,040 \text{ Å},$$
$$b = 9,759 \pm 0,006 \text{ Å},$$
$$c = 10,000 \pm 0,006 \text{ Å}.$$

Elle contient 8 molécules ($d_{th} = 1,433$; d_{mes} : 1,427); sur les rétigrammes de De Jong, 1677 réflexions indépendantes ont été mesurées, dont un tiers environ très faibles ou nulles.

La structure a été étudiée en projection par la méthode de l'atome lourd, puis dans l'espace par sections de densité électronique.

Tableau.

	x.	*y*.	*z*.	σ sur la position (Å).	B_i (Å²).
C (1)	—0,0037	0,2800	0,4108	0,017	2,0
O (1)	—0,0111	0,3164	0,3002	0,013	2,8
N (1)	—0,0244	0,3163	0,5253	0,015	2,8
O (2)	0,0259	0,1844	0,4390	0,012	2,3
C (2)	0,0511	0,1442	0,3221	0,019	2,6
C (3)	0,0737	0,0066	0,3541	0,019	2,8
N (2)	0,1152	0,0139	0,4388	0,013	1,8
C (4)	0,1456	0,1148	0,3730	0,017	1,7
C (5)	0,1053	0,0696	0,5793	0,019	2,8
C (6)	0,1322	—0,1277	0,4508	0,019	2,6
C (7)	0,1904	0,1133	0,4291	0,018	2,2
C (8)	0,2216	0,0369	0,3640	0,024	4,5
C (9)	0,2641	0,0429	0,4129	0,022	4,0
C (10)	0,2742	0,1283	0,5195	0,024	4,7
C (11)	0,2438	0,2035	0,5825	0,022	4,0
C (12)	0,2010	0,2006	0,5336	0,022	4,1
C (13)	0,0696	—0,0103	0,6508	0,021	3,6
C (14)	0,1396	—0,2011	0,3134	0,022	3,5
Br	0,1116	0,0341	0,0070	0,002	–

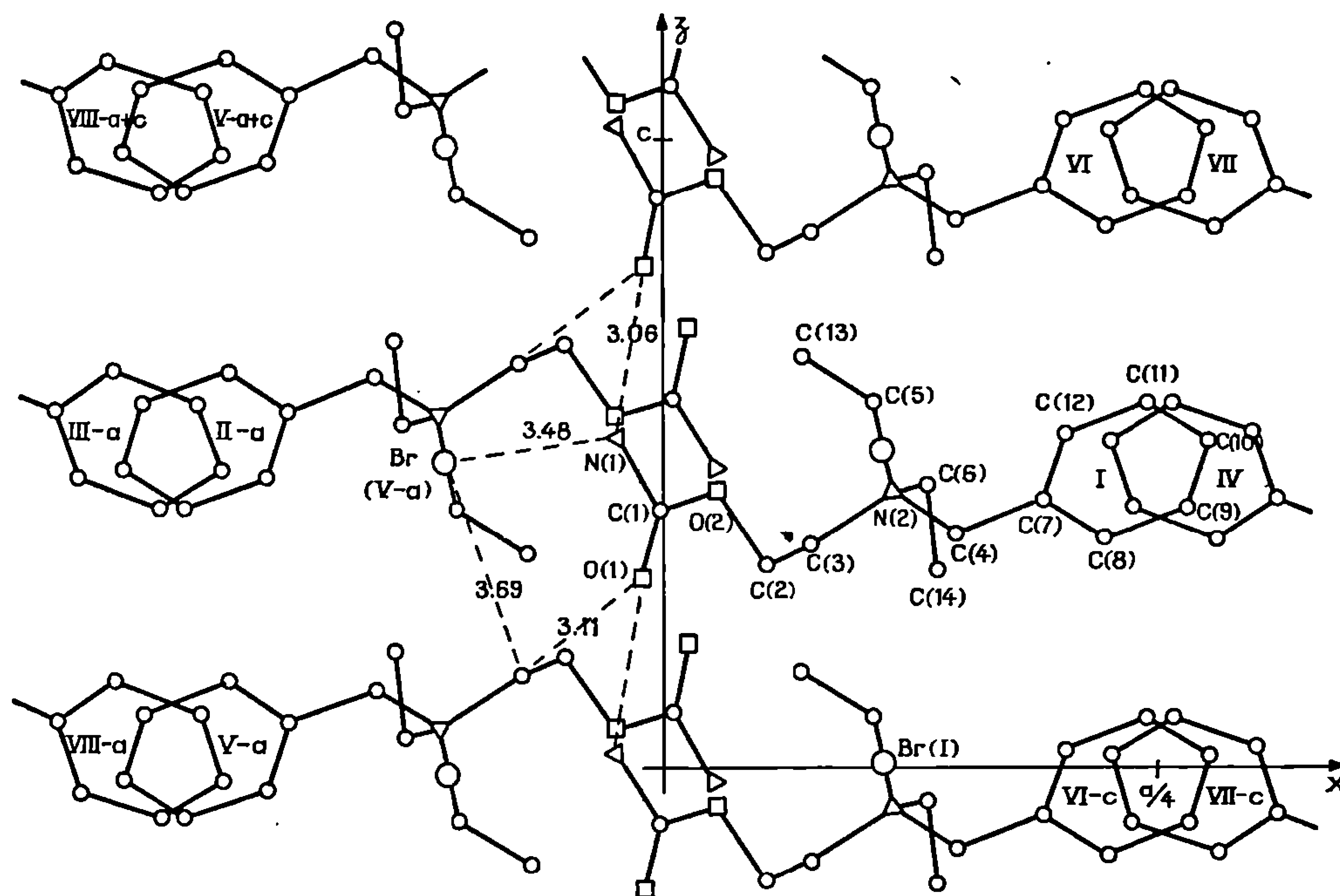
Coefficients d'agitation anisotrope du brome.

β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{12}.	β_{13}.	β_{23}.
0,00082	0,00878	0,00868	—0,00084	—0,00059	—0,00011

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique (atomes d'hydrogène exceptés), affinés sur ordinateurs « I.B.M. » 1620 et « I.B.M. » 360 sont réunis dans le tableau.

Le coefficient de reliabilité (1006 réflexions) est égal à 0,103.

Molécule cristalline. — Le cation présente des torsions plus accentuées que celui du bromure de phényl-4 carbamoylcholine ([2]). Les atomes C(1), O(1), N(1), O(2) et C(2) sont coplanaires. Le groupement phényle est plan (écart maximal au plan, inférieur à 0,03 Å). Les rotations internes autour des liaisons O(2) —C(2), C(2) — C(3), C(3) — N(2) et N(2) — C(4) raccourcissent les distances entre atomes non liés, notamment O(2)... C(5), O(2)... C(13) et O(2)... N(2) qui valent respectivement 3,07, 3,16 et 3,26 Å. Ces proximités O(2)... C(5) et O(2)... N(2) sont analogues à celles observées dans plusieurs molécules cristallines parasympathomimétiques telles la choline (chlorure), l'acétylcholine (bromure) et la muscarine (iodure). Le composé étudié ici n'a cependant aucune action cholinergique, probablement en raison de l'encombrement des substituants de l'azote quaternaire; ceux-ci entravent peu les possibilités de déformation de la chaîne radicalaire.



Projection (010) de la structure.

L'anion participe aux liaisons intermoléculaires.

Cohésion cristalline. — Le groupement amine établit des liaisons intermoléculaires avec un brome et un oxygène [distances : N(1)... Br = 3,48 Å; N(1)... O(1) = 3,06 Å]. D'autre part, le brome

est à 3,69 Å du carbone C(3) et l'oxygène se trouve à 3,11 Å de ce même carbone. Ceci donne, dans des plans parallèles à Oz, un enchaînement

$$\mathrm{Br}(\mathrm{V}-a)\ldots \mathrm{N}(1, \mathrm{I})\ldots \mathrm{O}(1, \mathrm{VI})\ldots \mathrm{C}(3, \mathrm{II}-a-b)\ldots$$
$$\mathrm{Br}(\mathrm{II}-a-b)\ldots \mathrm{N}(1, \mathrm{VI})\ldots \mathrm{O}(1, \mathrm{I}+c)\ldots \mathrm{C}(3, \mathrm{V}-a+c)\ldots \mathrm{Br}(\mathrm{V}-a+c), \text{ etc.}$$

Il ne s'établit apparemment aucun contact de Van der Waals entre les radicaux phényle groupés en un feuillet épais contenant le plan de glissement $\vec{b}$: on note une proximité C(10, I)...C(8, VII-b) égale à 3,80 Å et une distance entre hydrogènes placés théoriquement

$$\mathrm{H}(10, \mathrm{I})\ldots \mathrm{H}(8, \mathrm{VII}\text{-}b) = 2{,}60\,\text{Å}.$$

(*) Séance du 26 janvier 1970.

(1) R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier, A. Sekera et R. Eche Fialaire, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2087.

(2) Y. Barrans et J. Dangoumau, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 480.

(*Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Affinement de la structure de l'hydroxyde de cadmium* [β Cd$(OH)_2$]. Note (*) de MM. **Gilles Bertrand** et **Yves Dusausoy**, présentée par M. Jean Wyart.

L'hydroxyde de cadmium [β Cd$(OH)_2$] cristallise dans le système hexagonal. Groupe spatial P $\bar{3}m1$; $a = 3{,}496$ Å, $c = 4{,}702$ Å. L'étude sur monocristal a permis d'affiner la structure par méthode de moindres carrés sur 53 réflexions, conduisant au facteur résiduel R = 0,059. La structure décrite est comparée aux structures isotypes de Ca$(OH)_2$, Mg$(OH)_2$ et Co$(OH)_2$.

L'hydroxyde de cadmium [β Cd$(OH)_2$] cristallise dans le système hexagonal avec pour paramètres [1] :

$a = 3{,}496$ Å, $c = 4{,}702$ Å. Groupe spatial P $\bar{3}m1$.

La détermination de la structure a été réalisée pour la première fois en 1928 par G. Natta [[2], [3]] à l'aide de diffractogrammes de poudre. La comparaison des facteurs de structure observés avec ceux calculés l'a conduit à placer les atomes dans les positions suivantes :

Cd......................	*a*	0	0	0
O......................	*d*	1/3	2/3	*z*

Le meilleur accord était obtenu pour $z = 0{,}27$.

Dans le cadre d'une recherche sur le mécanisme de la transformation de Cd$(OH)_2$ en oxyde CdO [4], nous avons repris l'étude de cette structure sur monocristal.

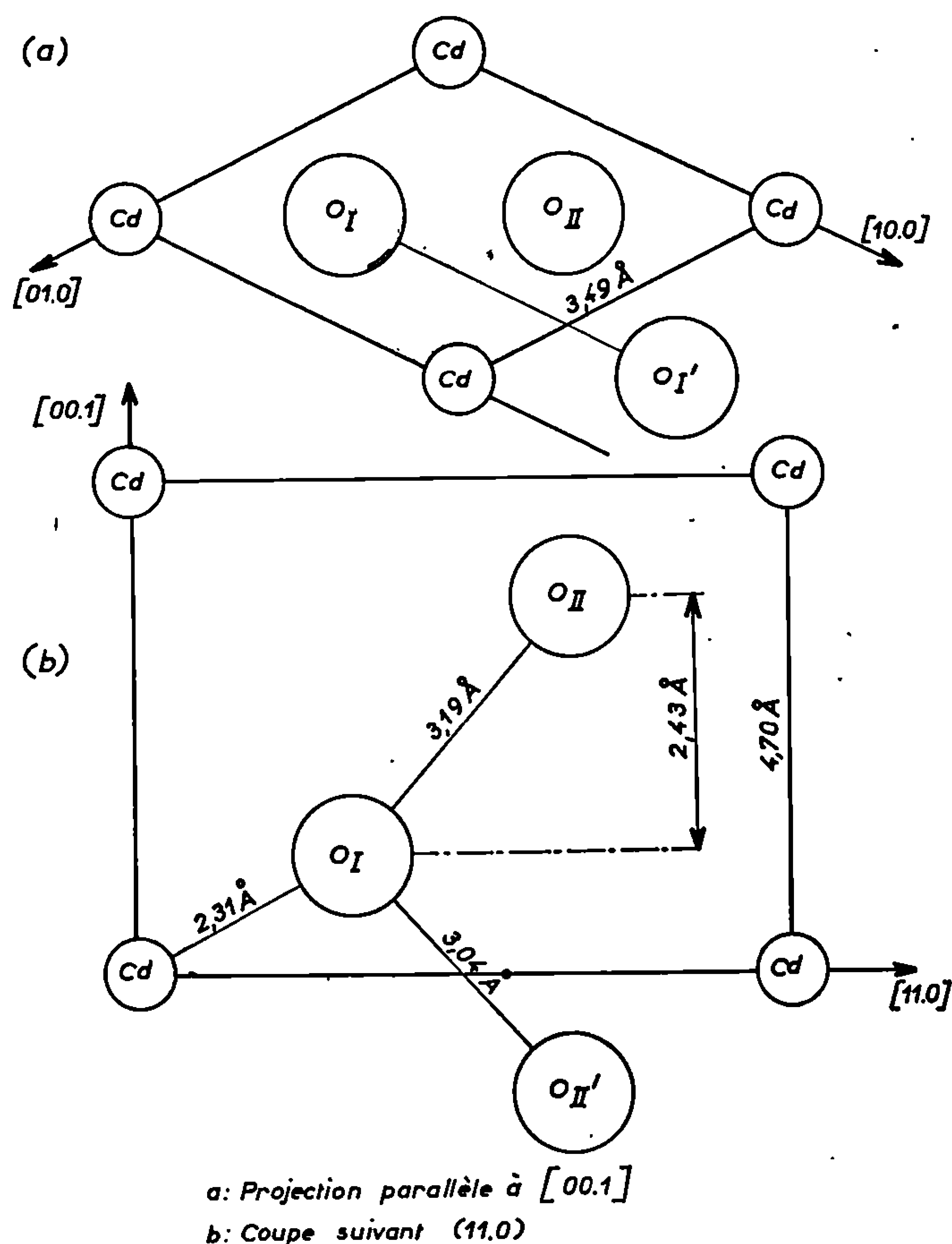
Le cristal utilisé se présente sous forme d'une plaquette de faible épaisseur, constituée d'un pinacoïde très développé et d'un rhomboèdre. L'enregistrement des taches de diffraction a été réalisé avec le rayonnement K_α du molybdène sur une chambre de précession munie d'un dispositif d'intégration. Les intensités ont été mesurées par la méthode des films multiples et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Un affinement de la position de l'atome d'oxygène et des facteurs d'agitation thermique isotropes et individuels de l'oxygène et du cadmium portant sur 53 réflexions conduit à un facteur résiduel R=0,058. Les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes et individuels et les valeurs de leur écart standard sont consignées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	x.	σ_x.	y.	σ_y.	z.	σ_z	B_j (Å²).	σ_{B_j} (Å²).
Cd.........	0	0	0	0	0	0	—0,141	0,007
O..........	1/3	0	2/3	0	0,241	0,009	—0,32	0,08

L'écart standard sur la position atomique a été calculé à l'aide de la formule de Cruickshank ([5]) en prenant pour valeur de l'écart standard du facteur de structure le carré de la différence entre le facteur de structure observé mis à l'échelle absolue et le facteur de structure calculé $(KF_0-F_c)^2$;



a: Projection parallèle à [00.1]
b: Coupe suivant (11.0)

d'autre part, l'enregistrement du réseau réciproque s'est effectué dans un secteur sphérique très aplati dont la hauteur est sensiblement parallèle à la direction c, ce qui explique un écart standard σ_z assez élevé.

La distance Cd—O est de 2,31 Å ($\sigma_{Cd-O} = 0{,}02$ Å). Dans l'octaèdre de coordination du cadmium, la distance de deux oxygènes $O_I-O_{II'}$ est de 3,04 Å ($\sigma_{O_I-O_{II'}} = 0{,}05$ Å) et la distance $O_I-O_{I'}$ de 3,49 Å. Quant à la distance O_I-O_{II} de deux oxygènes d'une même maille, elle est de 3,19 Å ($\sigma_{O_I-O_{II}} = 0{,}05$ Å).

L'isotypisme de la structure décrite avec celle des autres hydroxydes mentionnés au tableau II permet de supposer que l'hydrogène a pour coordonnées (1/3, 2/3, z), la coordonnée z étant voisine de celles déterminées par Busing et Lévy ([6]), Petch([7]) pour Ca $(OH)_2$, Zigan et Rothbauer ([9])

TABLEAU II.

Valeurs comparées des paramètres et des coordonnées fractionnaires de l'oxygène et de l'hydrogène.

	$Cd(OH)_2$.	$Ca(OH)_2$.	$Mg(OH)_2$.	$Co(OH)_2$.
c (Å)	4,702	4,895	4,766	4,640
a (Å)	3,496	3,5853	3,142	3,173
$\frac{c}{a}$	1,344	1,365	1,516	1,462
z (O)	0,241	0,233	0,221	0,22
z (H)	–	0,424	–	–
	–	0,395 (*)	0,430 (*)	–

(*) Étude par diffraction neutronique.

TABLEAU III.

Distances interatomiques exprimées en angströms.

	$Cd(OH)_2$.	$Ca(OH)_2$.	$Mg(OH)_2$.	$Co(OH)_2$.
Me—O	2,314	2,371	2,102	2,10
O_I—O_{II}	3,195	3,335	3,218	3,18
Plans (OH)	2,435	2,613	2,659	2,59
O_I—$O_{II'}$	3,04	3,08	2,787	2,74
O_I—$O_{I'}$	3,49	3,58	3,14	3,17

TABLEAU IV.

Facteurs de structure calculés et observés.

h k l.	F_c.	F_o.	*h k l*.	F_c.	F_o.
1 $\bar{0}$ 0	22,63	21,53	4 0 2	10,91	11,65
2 0 0	17,78	18,35	1 1 2	15,17	14,26
3 0 0	17,01	16,89	2 1 2	16,32	16,90
4 0 0	10,14	9,76	3 1 2	12,00	12,45
1 1 0	26,67	27,12	0 2 2	19,75	18,77
2 1 0	14,99	15,96	1 2 2	15,88	17,44
3 1 0	11,43	10,69	2 2 2	10,35	11,00
2 2 0	14,51	14,71	3 2 2	9,76	9,50
1 0 1	31,24	28,28	0 3 2	11,63	10,38
2 0 1	15,75	16,62	1 3 2	12,27	13,04
3 0 1	14,57	15,22	2 3 2	9,56	9,78
4 0 1	11,75	11,78	0 4 2	10,68	10,06
0 1 1	18,76	17,75	1 4 2	7,59	7,85
1 1 1	21,09	22,07	2 4 2	7,23	6,29
2 1 1	18,25	19,59	0 0 1	29,80	26,68
3 1 1	10,62	10,58	0 0 2	17,73	19,00
0 2 1	22,68	21,43	0 0 3	19,65	21,06
1 2 1	13,62	14,87	0 0 4	19,63	21,32
2 2 1	12,63	13,44	0 0 5	14,34	16,09
3 2 1	10,48	9,33	0 0 6	9,93	9,20
0 3 1	14,57	14,98	1 1 3	16,20	15,16
1 3 1	13,37	13,79	1 1 4	16,41	17,02
2 3 1	8,55	8,28	1 1 5	12,50	13,11
0 4 1	9,48	9,15	1 1 6	8,96	8,61
1 4 1	8,95	8,86	2 2 3	10,71	10,40
2 0 2	19,14	17,92	2 2 4	10,97	8,94
3 0 2	11,63	12,19			

pour Mg $(OH)_2$. Deux plans hydroxyles voisins sont distants de 2,43 Å (σ =0,07 Å)

Les valeurs des coordonnées fractionnaires et des distances interatomiques pour l'hydroxyde de cadmium et celles d'autres hydroxydes isotypes [([6]) à ([9])] sont comparées dans les tableaux II et III.

(*) Séance du 2 février 1970.

([1]) L. S. DENT GLASSER et R. ROY, *Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 1961, p. 98.
([2]) G. NATTA, *Rend. Accad. Lincei*, 2, 1925, p. 495.
([3]) G. NATTA, *Gazz. Chim. Ital.*, 58, 1928, p. 344.
([4]) J. C. NIEPCE et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 298.
([5]) D. W. J. CRUICKSHANK, *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Analysis Crystal*, New York, Pergamon Press, 1961, p. 112.
([6]) W. R. BUSING et H. A. LÉVY, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 563.
([7]) H. E. PETCH, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 950.
([8]) W. LOTMAR et W. FEITKNECHT, *Z. Krist.*, 93 A, 1936, p. 368.
([9]) F. ZIGAN et R. ROTHBAUER, *Neues Jahrb. Min.*, 1967, p. 137.

(G. B. : *Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or;*

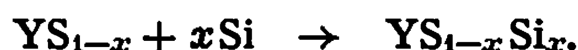
Y. D. : *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Domaines d'homogénéité* $LS_{1-x}M_x$ *formés par les monosulfures sous-stœchiométriques des éléments des terres rares avec des éléments* M *du groupe* IV_B. Note (*) de Mlle **Geneviève Ghémard** et M. **Charles Souleau**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre l'existence de domaines d'homogénéité $LS_{1-x}M_x$ obtenus par addition à haute température (1600°C) d'éléments du groupe IV_B (M = Si, Ge) aux sulfures sous-stœchiométriques $LS_{1-x}\square_x$ des éléments des terres rares. Ces domaines, de structure type NaCl, s'étendent jusqu'aux compositions $LS_{0,66}M_{0,33}$. Il n'existe pas de surstructure, le silicium et le germanium occupent de façon désordonnée les mêmes sites hexacoordinés que le soufre. Avec l'arsenic on observe à haute température la formation d'un domaine d'homogénéité continu s'étendant de LS à LAs.

Les monosulfures des éléments lourds des terres rares forment des domaines d'homogénéité sous-stœchiométriques de type NaCl : $LS_{1-x}\square_x$ s'étendant jusqu'à la valeur maximale $x = 0{,}25$ [1]. Dans le but d'étudier ces domaines, nous avons tenté de combler les lacunes à l'aide d'éléments appartenant aux groupes III_B(B, Al), IV_B(Si, Ge) et V_B(As).

Le domaine d'homogénéité de type NaCl, $YS_{1-x}\square_x$, est celui qui, parmi tous les systèmes $LS_{1-x}\square_x$, présente la variation maximale des paramètres. Il a donc été choisi, pour tenter d'introduire des éléments du groupe IV_B dans les lacunes, selon des réactions



$$YS_{1-x} + x\,Si \rightarrow YS_{1-x}Si_x.$$

Ces réactions, conduites à 1600°C sous vide permettent de préparer les termes d'une solution solide continue s'étendant jusqu'à la composition $YS_{0,75}Si_{0,25}$ et conservant le type NaCl (*fig.* 1). Cependant, il est possible d'obtenir un terme plus riche en silicium, en opérant à 1600°C sous vide à partir du sesquisulfure Y_2S_3 en présence d'yttrium métallique et de silicium, suivant une technique dérivée de celle utilisée pour préparer les monosulfures LS_{1-x} [1] :



$$2\,Y_2S_3 + 5\,Y + 3\,Si \rightarrow 9\,YS_{0,66}Si_{0,33}.$$

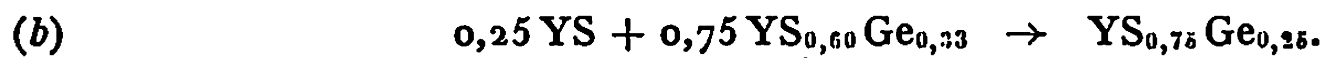
Au-delà de la limite $YS_{0,66}Si_{0,33}$, on n'observe plus aucune variation du paramètre de la phase type NaCl. Des essais semblables conduits avec le germanium ne permettent pas d'obtenir la suite continue des termes $YS_{1-x}Ge_x$ d'une solution solide, mais seulement deux d'entre eux correspondant à $x = 0{,}25$ et 0,33. Dans un premier temps, la réaction



$$(a)\qquad YS_{0,75} + 0{,}25\,Ge \rightarrow 0{,}25\,YS + 0{,}75\,YS_{0,66}Ge_{0,33}$$

se développe dès 900°C en ampoule scellée sous vide. Le diagramme de Debye et Scherrer du produit de cette réaction montre deux phases de

structure type NaCl dont les paramètres correspondent aux compositions YS et $YS_{0,66}Ge_{0,33}$. Le produit de la réaction (*a*), chauffé sous vide à 1600°C pendant 2 h se transforme selon



(*b*) $$0,25\,YS + 0,75\,YS_{0,60}Ge_{0,33} \rightarrow YS_{0,75}Ge_{0,25}.$$

Le terme de la réaction (*b*) : $YS_{0,75}Ge_{0,25}$ est caractérisé par un paramètre situé entre ceux de YS et de $YS_{0,60}Ge_{0,33}$.

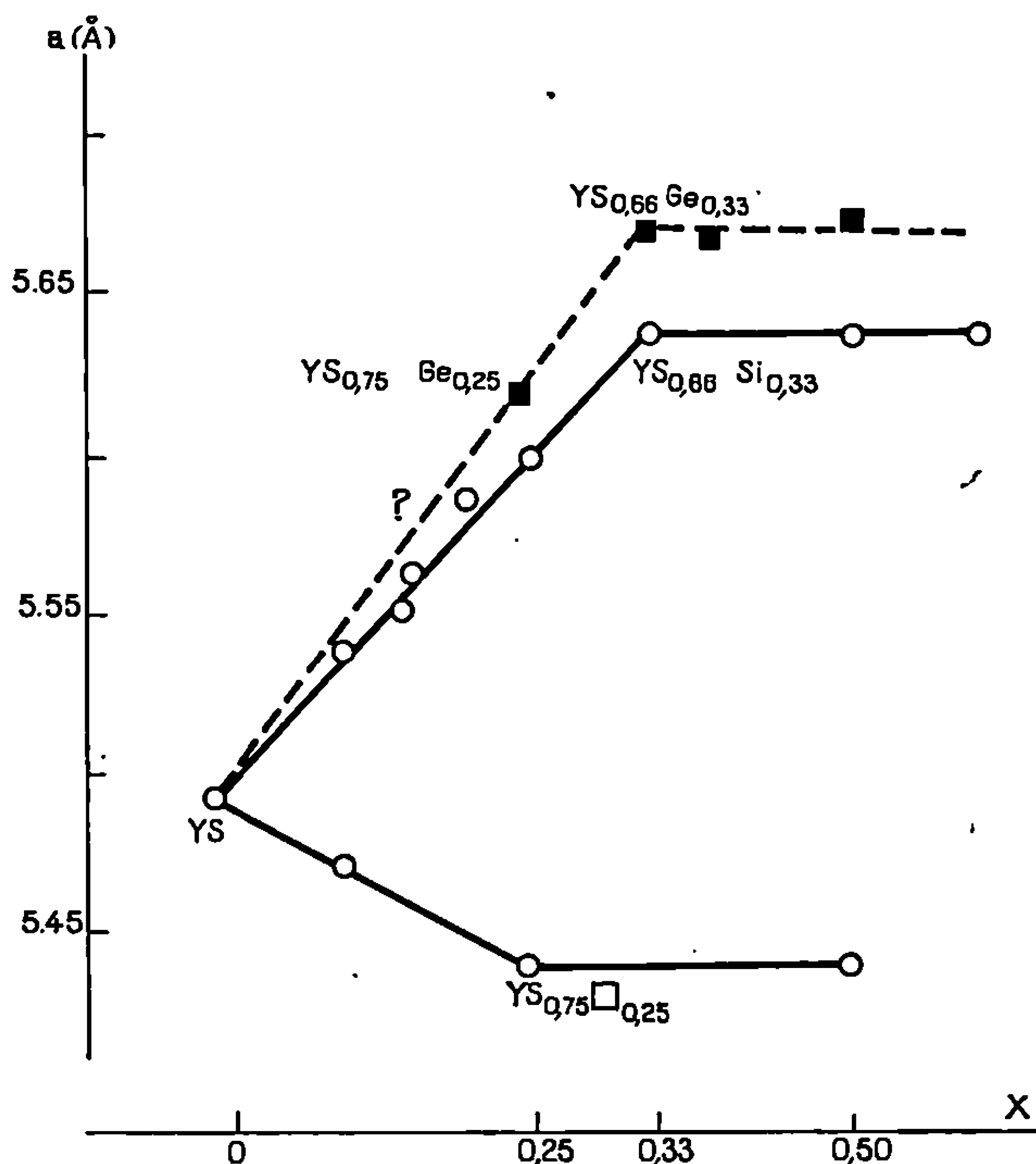


Fig. 1. — Compositions et paramètres des phases NaCl : $YS_{1-x}\square_x$, $YS_{1-x}Si_x$, $YS_{1-x}Ge_x$.

On a cherché ensuite à mettre en évidence des domaines d'homogénéité équivalents chez les monosulfures des éléments légers des terres rares, comme celui du cérium qui ne présente pas de variation de paramètre de la maille NaCl appréciable pour les compositions CeS_{1-x}. La figure 2 montre l'existence de domaines d'homogénéité comparables à ceux obtenus pour l'yttrium, s'étendant de CeS à $CeS_{0,66}Si_{0,33}$ et à $CeS_{0,66}Ge_{0,33}$.

Les solutions solides $LS_{1-x}M_x$ posent plusieurs problèmes structuraux concernant leur nature, l'existence éventuelle de surstructures, la localisation dans le réseau des atomes de silicium et de germanium.

L'hypothèse de départ, à savoir le remplissage des lacunes du monosulfure sous-stœchiométrique, n'est plus à retenir puisqu'il est possible

d'introduire plus de 0,25 atome M par formule. Les surstructures ont été recherchées sur les diagrammes de monocristaux de $YS_{0,66}Ge_{0,33}$: aucune tache étrangère au réseau NaCl n'a été observée, et l'on doit admettre que les atomes occupent les sites du réseau NaCl de façon désordonnée. Enfin le calcul des intensités d'un diffractogramme de $CeS_{0,60}Ge_{0,33}$ à l'aide d'un programme d'affinement par la méthode des moindres carrés permet d'affirmer la concordance de la structure avec celle de NaCl (R = 0,07). Un calcul analogue mené dans l'hypothèse où le germanium

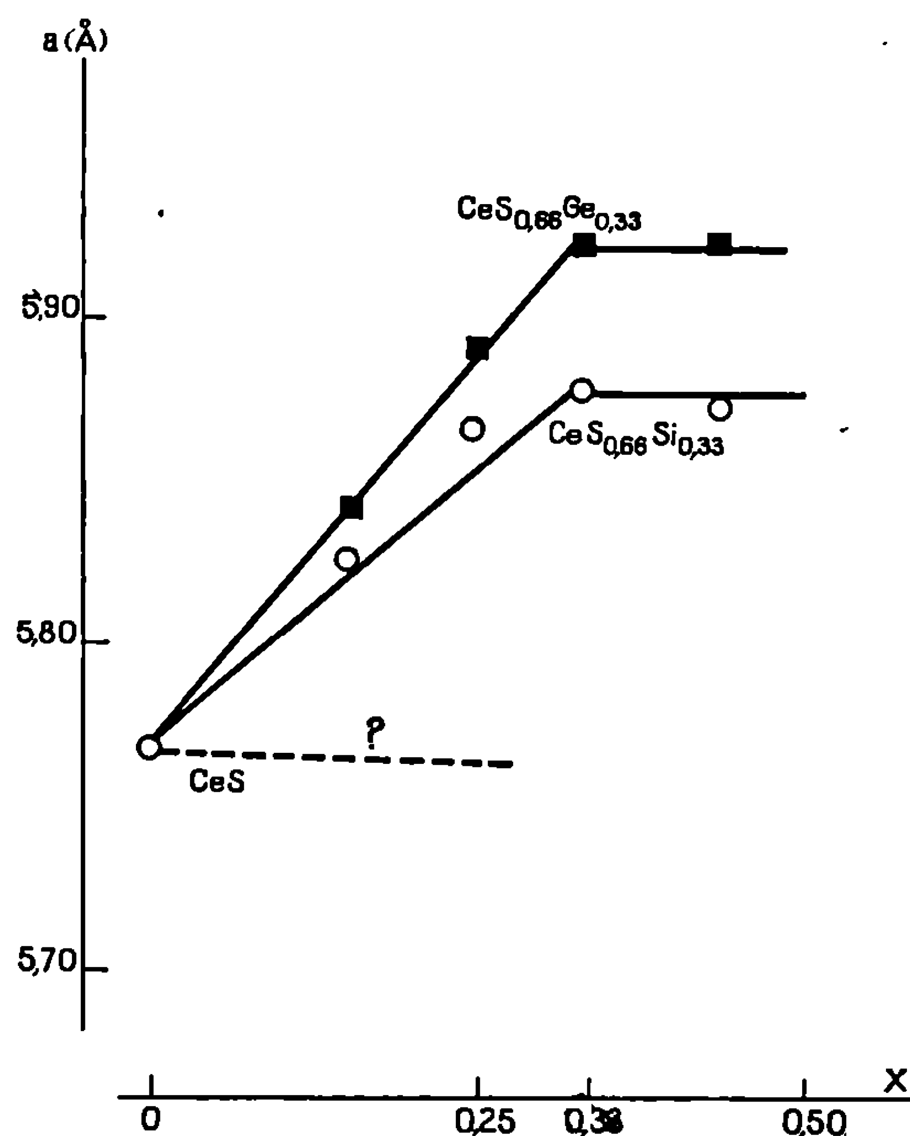


Fig. 2. — Compositions et paramètres des phases NaCl : $CeS_{1-x}Si_x$, $CeS_{1-x}Ge_x$.

occuperait des sites tétraédriques, tandis que le soufre conserverait ses positions octaédriques, conduit à un facteur d'agitation thermique du germanium anormalement élevé qui équivaut à l'effacement de cet atome.

Il est donc possible d'affirmer que, dans le réseau de ces phases, silicium et germanium d'une part, et soufre d'autre part, occupent les mêmes sites octaédriques et ceci de façon désordonnée. Il est probable que les mêmes caractéristiques structurales se retrouvent dans la solution solide $YN_{1-x}O_x$, décrite par Marcon et coll. [2] qui présente le type NaCl et une étendue comparable à celle des domaines que nous décrivons.

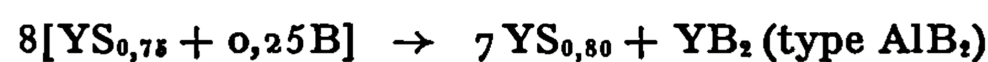
Des essais visant à l'obtention de domaines d'homogénéité avec l'arsenic, montrent l'existence à 1500°C d'une solution solide continue entre YS (type NaCl) et YAs (type NaCl) (tableau).

TABLEAU.

Solution solide YS-YAs.
Variation du paramètre de la maille NaCl.

	a (Å) ± 0,005 Å.
YS	5,493
$YS_{0,75}As_{0,25}$	5,580
$YS_{0,50}As_{0,50}$	5,664
$YS_{0,25}As_{0,75}$	5,735
$YS_{0,10}As_{0,90}$	5,780
YAs	5,805

Les éléments du groupe III_B ne conduisent pas à des domaines d'homogénéité comparables aux précédents; ils réagissent à haute température avec les monosulfures sous-stœchiométriques en donnant des phases enrichies en soufre, selon des réactions



$$8[YS_{0,75} + 0,25B] \rightarrow 7\,YS_{0,80} + YB_2 \text{ (type } AlB_2)$$

ou



$$4[YS_{0,75} + 0,25Al] \rightarrow 3\,YS + YAl.$$

Les produits de ces réactions ont été identifiés par leurs diagrammes de Debye et Scherrer.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2109.

(2) N. LORENZELLI, J. MELAMED et J. P. MARCON, *Colloque International du C.N.R.S. sur les éléments des terres rares*, Paris-Grenoble, 5, 6, 7 mai 1969.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Équipe associée au C.N.R.S.,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Complexes de coordination des trichlorures de cérium* (III) *et d'uranium* (*III*) *avec l'acétonitrile.* Note (*) de MM. **John Mac-Cordick** et **Claude Brun**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'acétonitrile pur sur les trichlorures de cérium et d'uranium anhydres conduit après plusieurs jours à la formation des composés d'addition $CeCl_3$, $2CH_3CN$ et UCl_3, CH_3CN. Un composé 1 : 1 du cérium, $CeCl_3$, CH_3CN, est obtenu à partir du complexe 1 : 2 par thermodécomposition contrôlée à 180°. Les complexes ainsi préparés sont caractérisés par analyse, thermogravimétrie, spectrophotométrie infrarouge et diagrammes de diffraction aux rayons X.

Introduction. — Le caractère nucléophile des nitriles organiques vis-à-vis de nombreux halogénures des métaux de transition est bien connu. En particulier, l'acétonitrile est souvent utilisé comme coordinat pour la préparation de complexes d'addition à cause de son assez forte basicité d'après Lewis, de sa volatilité et de sa structure simple.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier l'action de CH_3CN sur les trichlorures, isomorphes, de cérium et d'uranium. Ce choix nous semblait intéressant parce qu'il permet de rendre compte de la réactivité du coordinat et de la nature des complexes éventuellement formés en passant de l'halogénure d'un lanthanide au composé analogue d'un actinide.

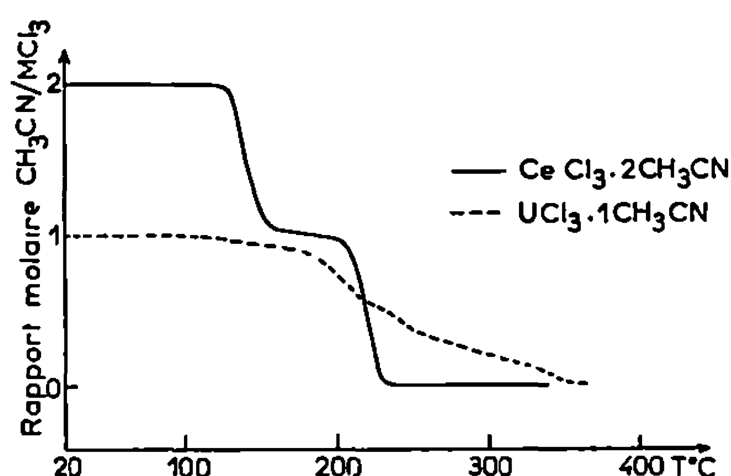
Données expérimentales. — En faisant agir un excès ($\sim$ 20 moles pour 1) d'acétonitrile purifié sur le trichlorure de cérium anhydre pendant 3 jours, à 20° et sous agitation, on obtient un solide blanc microcristallin de composition $CeCl_3$, $2CH_3CN$. Par contre, la réaction avec UCl_3 dans des conditions voisines ne semble pas être complète et même après 2-4 jours en tube scellé, à 80°, on ne constate que la formation du complexe brun UCl_3, $1CH_3CN$. Ce caractère plus inerte du trichlorure d'uranium vis-à-vis du coordinat nitrile est frappant à cause de la ressemblance des propriétés chimiques et de la structure cristalline des deux trichlorures ([1]). De plus, la réactivité de UCl_3 comme accepteur est ici nettement moins forte que celle de UCl_4, ce dernier formant avec l'acétonitrile un composé d'addition 1 : 4 après plusieurs heures à la température ambiante ([2]).

En utilisant la technique de thermogravimétrie, nous avons pu isoler le composé $CeCl_3$, $1CH_3CN$ par chauffage du complexe 1 : 2 en atmosphère d'azote sec jusqu'à 180°.

Les trois complexes sont solubles dans l'eau, le dérivé d'uranium subissant l'hydrolyse et l'oxydation $U^{III} \rightarrow U^{IV}$. Ils sont insolubles dans l'acétonitrile, le benzène, le tétrachlorure de carbone et le chlorure de thionyle, légèrement solubles dans l'acétone et solubles dans l'éthanol absolu.

Après leur formation dans l'acétonitrile, les composés d'addition sont isolés par filtration, lavés au tétrachlorure de carbone et à l'éther de pétrole secs et séchés sous vide. Toutes les opérations sont faites à l'abri de l'humidité.

ANALYSES. — $CeCl_3$, $2CH_3CN$, calculé %, Ce 42,6 ; Cl 32,4 ; N 8,52 ; trouvé %, Ce 43,1 ; Cl 32,8 ; N 7,95 %. $CeCl_3$, CH_3CN, calculé %, Ce 48,7 ; Cl 37,0 % ; trouvé %, Ce 48,9 ; Cl 36,2 %. UCl_3, CH_3CN, calculé %, U 61,8 ; Cl 27,6 ; N 3,63 %, trouvé % U 61,4 ; Cl 26,3 ; N 4,30. L'écart, jusqu'à 1,3 %, observé entre les valeurs théoriques et analytiques (en



Comportement thermique sous azote de $CeCl_3$, 2 CH_3CN et UCl_3, CH_3CN.

particulier pour le complexe d'uranium) est probablement dû à une décomposition partielle du coordinat ([3]) dans les conditions de synthèse employées plutôt qu'à l'hydrolyse provenant de traces d'humidité. En effet, l'acétonitrile utilisé est séché au préalable par ébullition sous reflux sur P_2O_5 ou CaH_2.

COMPORTEMENT THERMIQUE. — La dégradation thermique des composés $CeCl_3$, 2 CH_3CN et UCl_3, CH_3CN en atmosphère d'azote sec est représentée par la figure. La courbe enregistrée pour le complexe de cérium montre un premier palier entre 160 et 200° qui correspond à la teneur en CH_3CN attendue pour un composé intermédiaire $CeCl_3$, 1 CH_3CN. Le deuxième palier, qui paraît au-dessus de 230 °, indique la pérte de la deuxième molécule du coordinat et la régénération du trichlorure non coordonné. Ce fait est confirmé par le diagramme de rayons X du thermorésidu.

Par contre, la courbe thermogravimétrique de UCl_3, CH_3CN ne montre qu'une seule perte globale avant d'atteindre un poids constant qui correspond à la composition limite UCl_3. La perte observée est en bon accord avec la teneur en nitrile calculée pour un rapport de combinaison 1 : 1. Cependant, un faible palier vers 230° pourrait indiquer une structure polynucléaire, par exemple, une condensation moléculaire $(UCl_3, CH_3CN)_{2n}$, n étant entier et égal à 1 pour un complexe dinucléaire.

DIAGRAMMES DE POUDRE. — Les diagrammes de diffraction aux rayons X des trois complexes sont différents de ceux des trichlorures de départ, les raies étant nombreuses et généralement peu intenses. L'analogie des clichés des composés 1 : 1 de cérium et d'uranium montre que ces deux corps sont probablement isostructuraux. Ce résultat sert à caractériser l'espèce chimique MCl_3, 1 CH_3CN déjà mise en évidence par analyse et thermogravimétrie.

SPECTRES INFRAROUGES. — Les bandes infrarouges mesurées pour les différents complexes dans le domaine spectral 4 000-700 cm^{-1} sont résumées dans le tableau. L'interprétation de ces spectres est du plus haut intérêt pour l'étude de la liaison métal-coordinat.

TABLEAU.

Bandes d'absorption infrarouge (cm^{-1}).

Composé.	ν(CN) obs.	$\Delta\nu$(CN).	ν_4.	$\nu_3 + \nu_4$.
CH_3CN	2 250 (4)	–	917 (5)	2 293 (5)
$CeCl_3$, 2 CH_3CN	2 274 F; (2 280 ép)	+24	935 m	2 304 m; (2 310 ép)
$CeCl_3$, 1 CH_3CN	2 272 F	+22	933 m	2 306 m
UCl_3, 1 CH_3CN	2 270 m; (2 280 ép)	+20	932 f	2 307 f

obs. : observé; F : forte; m : moyenne; f : faible; ép : épaulement.

Dans chaque cas, l'augmentation de la fréquence de ν(CN) observée dans le composé d'addition est caractéristique de l'établissement d'une liaison de coordination métal-azote (4). L'épaulement (ép) indiqué entre parenthèses sous ν(CN) constitue probablement un dédoublement de la bande principale et est attribué, soit à la présence de deux sites de coordination non équivalents du groupement nitrile, soit à un couplage entre deux coordinats coordonnés à travers un même atome métallique (6) ou à travers des ponts M-Cl-M (7). L'interprétation basée sur des sites différents a déjà été proposée pour d'autres coordinats contenant les groupements phosphoryle et carbonyle (8).

L'absorption vers 2 306 cm^{-1} dans ces complexes est assignée ici à une bande de combinaison $\nu_3 + \nu_4[\delta_s(CH_3)$ et $\nu_s(C - C)$ resp.] bien qu'elle puisse aussi être considérée comme un harmonique (9).

En conclusion, l'action de l'acétonitrile en excès sur les trichlorures de cérium et d'uranium fournit les produits $CeCl_3$, 2 CH_3CN et UCl_3, 1 CH_3CN. Ce dernier est isotype de $CeCl_3$, 1 CH_3CN préparé par dégradation thermique du complexe 1 : 2 à 180°. Le déplacement positif de la fréquence ν(CN) dans les spectres infrarouges de ces produits indique que le coordinat nitrile est fixé à l'atome du métal par une liaison de coordination, mais il est encore difficile de préciser la nature de cette liaison par les techniques spectrophotométriques.

Nos expériences prouvent que la réactivité de UCl_3 vis-à-vis du coordinat nitrile est plus faible que celle de $CeCl_3$. Ce fait pourrait s'expliquer, au moins en partie, par une plus grande population électronique des orbitales supérieures dans le cas de U^{III}, accompagnée par une réduction de la charge effective du noyau. En effet, le nombre d'électrons en excès de la configuration de gaz inerte est de 3 pour U^{3+} et seulement de 1 pour Ce^{3+} [10].

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) J. J. KATZ et E. RABINOWITCH, *The Chemistry of Uranium*, New York, 1951, p. 455.
(2) K. W. BAGNALL, D. BROWN et P. J. JONES, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 1763 et 1765.
(3) *Voir* M. W. DUCKWORTH, G. W. FOWLES et R. A. HOODLESS, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5665-5667.
(4) *Voir* R. A. WALTON, *Quart. Rev.*, 19, 1965, p. 126.
(5) P. VENKATESWARLU, *J. Chem. Phys.*, 19, n° 3, 1951, p. 293.
(6) M. W. DUCKWORTH et coll., *Ibid.*, p. 5668.
(7) G. KAUFMANN, Communication privée.
(8) H. MIMOUN, I. SEREE DE ROCH et L. SAJUS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1969, p. 1484.
(9) *Voir* G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand, New York, 1945, p. 332.
(10) H. J. EMELEUS et J. S. ANDERSON, *Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1954, p. 381.

(*Laboratoire de Chimie minérale et structurale associé au C. N. R. S., Institut de Chimie,* 1, *rue Blaise-Pascal*, 67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du difluorodichlorure de carbone sur le nickel, l'aluminium et l'alliage de Raney.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau** et Mme **Danièle Barthès**, présentée par M. Paul Laffitte.

Avec Ni, il se forme : $NiCl_2$, CF_4, $C_2F_4Cl_2$, C_3F_6, C_4F_8, $C_3F_6Cl_2$; avec Al : AlF_3, $AlCl_3$, C_2Cl_4. L'alliage de Raney ne laisse pas subsister de phase gazeuse et CF_2Cl_2 est entièrement décomposé à l'état de AlF_3, $NiCl_2$ et $AlCl_3$. Dans tous les cas, il y a séparation de carbone libre.

Les réactions entre le difluorodichlorure de carbone et les éléments sont souvent très complexes ainsi que nous l'avons montré à propos du fer, du silicium et d'un alliage ferro-silicium 50-50% (1). Il ne semble pas que cette propriété puisse être considérée comme un caractère général de ce composé polyhalogéné vis-à-vis de tous les éléments ou, tout au moins, de leurs alliages. C'est ce que montrent les observations faites à partir du nickel, de l'aluminium et de l'alliage de Raney.

Afin d'établir une comparaison avec les résultats antérieurement communiqués [(1), (2)], nous avons respecté les mêmes conditions expérimentales, à savoir : chauffage en tube scellé pendant 2 h de façon que l'équilibre de la réaction soit atteint, mais sans dépasser 500°C.

Des expériences préliminaires, faites à partir de métaux et alliages tels qu'ils sont présentés commercialement, ont révélé la formation de composés hydrogénés dont l'origine ne pouvait être attribuable qu'aux impuretés gazeuses des métaux. Afin d'éliminer ces réactions secondaires, les réactifs solides ont été dégazés par chauffage à 500°C sous vide de façon à assurer la désorption thermique tout en permettant la mesure et l'analyse des gaz recueillis (3). On constate que leur volume est compris entre 0,82 ml/g (Al) et 0,98 ml/g (Ni et alliage de Raney). C'est l'alliage qui est le plus riche en hydrogène et en méthane (respectivement 79,0% et 4,9% des gaz désorbés).

Ce sont donc les métaux à l'état pulvérulent et préalablement dégazés que nous avons utilisés pour ces recherches.

Nickel. — On observe une réaction dès 400°C mais il faut atteindre 500°C pour que la disparition de CF_2Cl_2 soit totale. La phase gazeuse est surtout constituée de dérivés fluorés et fluorochlorés du carbone. Le tétrafluorure de carbone est largement prédominant. Il est accompagné de tétrafluorodichloréthane ($C_2F_4Cl_2$), d'hexafluoropropène (C_3F_6), d'octafluorocyclobutane (C_4F_8), d'hexafluorodichloropropane ($C_3F_6Cl_2$) et, vraisemblablement, de perfluorocyclobutène (C_4F_6). On constate aussi l'existence de tétrafluorosilane qui serait attribuable, comme dans le cas du fer (1), à l'action secondaire du fluorure de nickel sur les parois du tube.

A partir du résidu solide, on peut isoler par l'eau une quantité de chlorure de nickel qui est inférieure à celle que devrait engendrer la totalité du chlore de la prise d'essai de CF_2Cl_2 mis en œuvre. De plus, on constate la formation de carbone libre. L'ensemble de ces observations montre que, vis-à-vis de CF_2Cl_2, le nickel fixe préférentiellement le chlore par rapport au fluor.

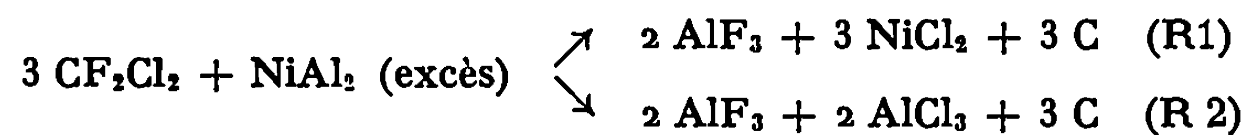
Aluminium. — Ce n'est qu'à environ 500°C qu'une réaction prend naissance. Cependant elle est encore faible à cette température puisque la phase gazeuse, après 2 h de chauffage et en présence d'un grand excès de métal, renferme encore près de 70% de CF_2Cl_2, le reste étant du tétrachloréthylène ($Cl_2C{=}CCl_2$).

Dans le résidu solide, on identifie le chlorure et, principalement, le fluorure d'aluminium, ainsi que du carbone libre. On peut supposer que AlF_3 forme progressivement une couche protectrice qui s'interpose entre les deux phases et limite ainsi l'action du métal sous-jacent. Contrairement à ce qu'on observe dans le cas du nickel, il ne se forme pas de tétrafluorosilane et c'est la fixation du fluor qui est prépondérante par rapport au chlore.

Comme on pouvait s'y attendre, en opérant sur un mélange de nickel et d'aluminium, on obtient des résultats qui peuvent être considérés comme une somme de ceux qui sont donnés ci-dessus pour l'un et l'autre. Mais il n'en est pas de même avec un alliage de Raney.

Alliage de Raney. — La réaction se manifeste dès 300°C et elle est complète en 2 h à 400°C et en 30 mn à 500°C. La totalité du difluorodichlorure de carbone entre en combinaison sans qu'il y ait formation d'aucun autre composé gazeux. Les tubes scellés sont alors sous vide à condition, comme nous l'avons dit, de dégager l'alliage préalablement.

L'examen du résidu solide permet d'isoler, d'abord par sublimation sous vide, puis par lixiviation aqueuse, du chlorure d'aluminium et du chlorure de nickel. Après élimination de l'aluminium en excès par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et du nickel en excès par l'acide sulfurique dilué additionné d'acide nitrique, on obtient un nouveau résidu constitué de fluorure d'aluminium et de carbone libre. En tenant compte de la proportion relative de AlF_3, $NiCl_2$ et $AlCl_3$, on peut considérer pour un alliage à 52 % de nickel (voisin de $NiAl_2$) une réaction principale (R 1) et une réaction mineure (R 2) :



$$3\,CF_2Cl_2 + NiAl_2\ (\text{excès}) \begin{cases} \nearrow\ 2\,AlF_3 + 3\,NiCl_2 + 3\,C & (R1) \\ \searrow\ 2\,AlF_3 + 2\,AlCl_3 + 3\,C & (R\,2) \end{cases}$$

En conclusion, les réactions du difluorodichlorure de carbone avec le nickel ou l'aluminium sont comparables à celles que présentent d'autres éléments et que nous avons décrites pour le fer et le silicium, bien que moins complexes que pour ces derniers. Au contraire, celles qui sont relatives à

l'alliage de Raney présentent un nouvel intérêt en raison de la disparition totale de la phase gazeuse à 500°C, avec formation de fluorure d'aluminium et de chlorures. Nous nous proposons donc d'utiliser cette propriété pour l'analyse quantitative du chlore dans CF_2Cl_2.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) Mme D. Barthès, M. Chaigneau et P. Malangeau, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1780.

(2) Mme D. Barthès et M. Chaigneau, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 324.

(3) M. Prettre, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 957.

(*E.R. du C.N.R.S.*
et Laboratoire de Chimie analytique,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les écarts par rapport à l'idéalité diélectrique des mélanges d'eau et de* N-*méthylacétamide*. Note (*) de M. **René Reynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

La variation de ces écarts D^E est étudiée en liaison avec celle de diverses propriétés physicochimiques. La forte diminution de D^E provoquée par l'addition d'eau au N-méthylacétamide (NMA) est attribuée à la destruction des chaînes polymoléculaires de NMA. Les volumes molaires partiels sont déterminés et discutés.

Pour étudier la dissociation de divers acides neutres ou cationiques dans des milieux de constante diélectrique D supérieure à celle de l'eau (D_w) nous avons antérieurement utilisé les solvants *eau* + *N-méthylacétamide* (NMA) [1]. En effet, on sait que les molécules d'amides monosubstitués sont associées en chaînes grâce à un type sélectif de liaison hydrogène, lié à la configuration *trans* des atomes d'hydrogène et d'oxygène dans le groupe plan —CONH— : ces amides présentent ainsi des valeurs élevées du facteur de corrélation de Kirkwood (g) et possèdent en conséquence des constantes diélectriques exceptionnellement grandes. Cependant nous avons observé que l'addition du NMA à l'eau provoque seulement une élévation modérée de D. Plus précisément, si l'on calcule les constantes diélectriques idéales (D^{id}) par l'expression simplifiée de Decroocq [2], $D^{id} = Y_s D_s + Y_w D_w$, Y_s et Y_w désignant les fractions en volume du NMA et de l'eau, avec $D_s^{25°} = 183$ (valeur obtenue par extrapolation) et $D_w^{25°} = 78,54$, on constate que l'écart entre D^{id} et D passe par un maximum élevé (54 env.) pour $Y_s = 0,78$, puis diminue rapidement quand le milieu s'appauvrit en eau.

Grammes de NMA pour 100 cm³ de solution.	5.	10.	20.	40.	60.	80.
$D^{25°}$ (1,8 MHz).....	80,2₆	81,4₇	83,7₅	87,3₅	93,7₄	112,8₃
$D^{25°} - D^{id}$..........	— 3,5	— 7,5	—15,4	—32,5	—48,3₅	— 52,8

Récemment Plucknett et coll. [3] ont déterminé avec un appareillage plus précis les D à 30° (fréquence : 10 MHz) en indiquant aussi les densités (d) et les indices de réfraction (n). Alors que ces auteurs ont analysé les propriétés diélectriques à l'aide des polarisations de Debye, nous avons étudié les écarts par rapport à l'idéalité diélectrique en liaison avec diverses propriétés physicochimiques. Les propriétés structurales des solvants *eau* + *NMA* présentent un certain intérêt, car ces milieux résultent du mélange d'un composé à structure quasi tétraédrique à trois dimensions et d'une substance associée en chaînes polymoléculaires.

Pour l'évaluation de D^{id} nous avons calculé Y_s et Y_w à partir des fractions molaires (X_s et X_w) et des volumes molaires partiels ($\overline{V}_s$ et $\overline{V}_w$) de l'amide et de l'eau par $Y_s = X_s\overline{V}_s/(X_s\overline{V}_s + X_w\overline{V}_w)$ et $Y_w = 1 - Y_s$. $\overline{V}_s$ et $\overline{V}_w$ ont été déterminés à partir des d de Plucknett et coll. [3] par la méthode analytique, en exprimant $1/d$ en fonction de la fraction en poids de l'amide (W_s) par un polynome du 5e degré. La variation de $\Delta V_{NMA} = \overline{V}_{NMA} - V^0_{NMA}$ en fonction de X_s présente un minimum ($-4,70\ cm^3/mole$) vers $X_s = 0,08$, puis croît presque linéairement de $X_s = 0,1$ à $X_s = 0,35$ et ensuite de moins en moins. Pour l'homologue voisin, le *N-méthylpropionamide* (NMP), on observe un comportement semblable : ΔV_{NMP} évalué à partir des d de Hoover [4] passe par un minimum ($-6,68$) vers $X_s = 0,05$, puis pour $X_s > 0,2$ se rapproche beaucoup de $\Delta\overline{V}_{NMA}$, de sorte que l'effet du groupe CH_2 qui est de 0,8 cm^3/mole à dilution infinie atteint $-2\ cm^3$ dans la région du minimum et devient très faible pour $X_s > 0,2$. Le minimum observé pour $\overline{V}_s$, qui existe aussi dans le cas des solvants *eau + éthanol*, correspond à une stabilisation maximale de la structure [4]. Comme il est habituel quand on mélange à l'eau un liquide associé par liaisons hydrogène, le volume molaire d'excès V^E est toujours négatif : il est caractérisé par un minimum ($-1,16\ cm^3/mole$) vers $X_s = 0,42$; de même pour le système *eau + NMP*, V^E est minimal ($-1,32$) pour $X_s = 0,41$.

La viscosité (η) à 30° des mélanges *eau + NMA* a été déterminée par Assarsson et Eirich [5]. Tandis que les solvants *eau + amides tertiaires* présentent un maximum élevé de la viscosité vers $X_s = 0,25$, on observe avec les amides monosubstitués un maximum peu prononcé et situé vers $X_s = 0,5$. On doit remarquer qu'il est difficile de rendre compte de la variation de η avec la concentration en NMA. En effet, l'équation $\eta = [\eta_w + (\eta_s - \eta_w) X_s][1 - 2X_s(1 - X_s)\Delta u_0/kT]$, établie [6] en admettant que le coefficient d'interdiffusion est constant, conduit à des valeurs essentiellement variables de l'énergie d'échange Δu_0 : $2\Delta u_0/kT$ augmentant de $-7,61$ à $-1,27$ quand X_s varie de 0,1879 à 0,9598. D'autre part la théorie de Vand [7], élaborée pour des sphères rigides sans forces mutuelles, n'est pas vérifiée : en effet, le diagramme de $W_s d/\log_e(\eta/\eta_w)$ en fonction de $W_s d$ conduit à une valeur négative du coefficient r_2 qui représente la constante de temps de collision (valeur théorique $\neq 4$). Cependant l'équation $(\eta_{rel})^2 = M + Kc^2$ (M et K désignant deux constantes et c la molarité du soluté), proposée récemment par Moulik [8] pour rendre compte de la viscosité des solutions dans l'intervalle de concentration situé au-delà de la région d'Einstein, s'applique bien en considérant le NMA comme soluté jusque vers $X_s = 0,45$; au contraire, elle n'est pas vérifiée si l'on considère l'eau comme soluté. Enfin à partir des valeurs de η nous avons évalué le rhéochor d'excès $\mathcal{R}^E$, fonction qui est connue pour être sensible aux interactions moléculaires : sa variation en fonction de X_s présente un maximum ($\mathcal{R}^E = 1,87$) pour $X_s \neq 0,48$.

Les valeurs de $D^E = D - D^{id}$ du tableau ci-dessous ont été déterminées à partir des D de Plucknett et coll. ([3]) en évaluant D^{id} à l'aide de la relation simplifiée de Decroocq qui est basée sur les équations de Onsager-Kirkwood. Le facteur de corrélation de Kirkwood g qui est une mesure de l'orientation relative des dipoles voisins, a été calculé à l'aide de la relation donnée par Cole ([9]) en adoptant : $D_\infty = 1,1\ n^2$; $\mu^2 = \mu_w^2 X_w + \mu_s^2 X_s$; $\mu_w = 1,85$ $\mathcal{D}$ et $\mu_s = 3,71$ $\mathcal{D}$ ([10]). La variation de D^E en fonction de Y_s est caractérisée par une diminution très rapide lorsqu'on ajoute un peu d'eau au NMA pur [le minimum (— 53,4) étant atteint pour $Y_s = 0,78$ ($X_s = 0,44$)], et par une augmentation qui devient quasi linéaire à partir de $X_s = 0,2$ jusqu'à l'eau pure. Nous avons déjà observé ([11]) une variation de D^E du même type, quoique moins intense, avec le système *eau + N-n-butylacétamide* (NBA) étudié (à 25°) antérieurement ([11]) : $(D^E_{NBA})_{min} = -28,7$ pour $X_s \# 0,45$. Comme dans ce dernier cas, nous attribuons la forte diminution de D^E lors de l'addition d'un peu d'eau au NMA, à la destruction des chaînes polymoléculaires de NMA.

X_{NMA}.	V^M.	$-V^E$.	$\bar{V}_{NMA}$.	$\bar{V}_w$.	Y_s.	$-D^E$.	g.	$\mathcal{R}^E$.	R^E_D.
0..........	18,094	0	73,85	18,10	0	0	2,55	0	0
0,0101......	18,658	0,030	73,49	18,10	0,03978	3,75	2,55	0,1	0
0,0239.....	19,418	0,083	73,06	18,10	0,08994	7,7	2,56	0,22	0
0,0283......	19,661	0,098	72,94	18,11	0,1050	9,0	2,56	0,25	0,002
0,0344......	19,989	0,130	72,80	18,11	0,1253	10,65	2,57	0,30	—0,004
0,0465......	20,651	0,179	72,56	18,12	0,1634	13,8	2,57	0,38	—0,002
0,1008......	23,599	0,429	72,32	18,13	0,3090	25,7	2,60	0,69	—0,006
0,2137......	29,798	0,875	73,71	17,86	0,5287	42,0	2,69	1,18	—0,027
0,3482......	37,468	1,122	75,34	17,23	0,7002	51,9	2,88	1,60	—0,037
0,4166......	41,459	1,157	75,88	16,90	0,7622	53,3	3,02	1,79	—0,049
0,4395......	42,822	1,142	76,03	16,79	0,7802	53,4	3,07	1,84	—0,036
0,5008......	46,477	1,095	76,33	16,52	0,8225	52,2	3,24	1,85	—0,036
0,5794......	51,203	0,996	76,60	16,21	0,8668	49,1	3,48	1,75	—0,025
0,6476......	55,339	0,875	76,75	15,97	0,8983	44,95	3,71	1,57	—0,022
0,8222......	66,007	0,484	76,93	15,51	0,9582	27,45	4,46	0,87	—0,012
0,9017......	70,906	0,265	76,95	15,35	0,9787	16,9	4,86	0,47	0,006
0,9201......	72,021	0,233	76,95	15,31	0,9830	14,1	4,97	0,38	0,005
0,9383......	73,141	0,185	76,96	15,28	0,9871	11,1	5,08	0,30	0,003
0,9609......	74,541	0,115	76,96	15,25	0,9920	7,4	5,21	0,21	0,011
0,9820......	75,858	0,040	76,96	15,21	0,9964	3,1	5,36	0,09	0,011
1...........	76,957	0	76,96	15,19	1	0	5,475	0	0

Il convient de remarquer que la fraction molaire $X_s = 0,44$ correspondant au minimum de D^E, est voisine de celles pour lesquelles on observe un extrémum de diverses propriétés physiques du système *eau + NMA* : $X_s = 0,42$ pour le minimum de V^E ; $X_s \# 0,48$ pour le maximum de $\mathcal{R}^E$; $X_s \# 0,5$ pour le maximum de η ; $X_s = 0,42$ pour le minimum de la réfraction molaire d'excès R^E_D. D'autre part, les études de la bande d'absorption infrarouge à 1,5-1,6 μ des mélanges *eau + NMA* ont permis à Klotz et Franzen ([12]) l'évaluation de la fraction des groupes NH liés aux groupes carbonyle et celle de la constante de dimérisation du NMA dans l'eau qui

est très faible (0,005 environ) : on peut ainsi considérer que, pour $X_s < 0{,}25$, le NMA est pratiquement non autoassocié. Cela résulte d'ailleurs de son association avec l'eau : en effet, le maximum des chaleurs de mélange situé vers $X_s = 0{,}33$ ([13]) et la formation d'un composé NMA, $2\,H_2O$ montrée par le diagramme de phases ([13]) indiquent qu'en solution aqueuse le NMA tend à s'associer à l'eau selon la composition privilégiée $X_s = 1/3$.

En conclusion les écarts par rapport à l'idéalité diélectrique observés pour les mélanges *eau + NMA* traduisent bien, en liaison avec les propriétés physicochimiques envisagées de ce système, l'association par liaisons hydrogène de l'amide avec l'eau, sa compétition avec l'agrégation du NMA par liaisons hydrogène et la formation de chaînes polymoléculaires de NMA quand la concentration de l'eau tend vers zéro.

(*) Séance du 9 février 1970.

([1]) R. Reynaud, *Thèse Doct. Sci. Phys.*, Paris, 1966; *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1623; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3945.
([2]) D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.
([3]) R. A. Hovermale, P. G. Sears et W. K. Plucknett, *J. Chem. Eng. data*, 8, 1963, p. 490.
([4]) T. B. Hoover, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 57.
([5]) P. Assarsson et F. R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 2710.
([6]) E. A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, Pergamon Press, Londres, 1964, 2e éd., p. 795.
([7]) V. Vand, *J. Phys. Chem.*, 52, 1948, p. 277.
([8]) S. P. Moulik, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 4682.
([9]) R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 33.
([10]) R. M. Meighan et R. H. Cole, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 503.
([11]) R. Reynaud, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 489.
([12]) I. M. Klotz et J. S. Franzen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5241.
([13]) P. Assarsson et F. R. Eirich, *Advances in Chemical Series*, 84, 1968, p. 1.

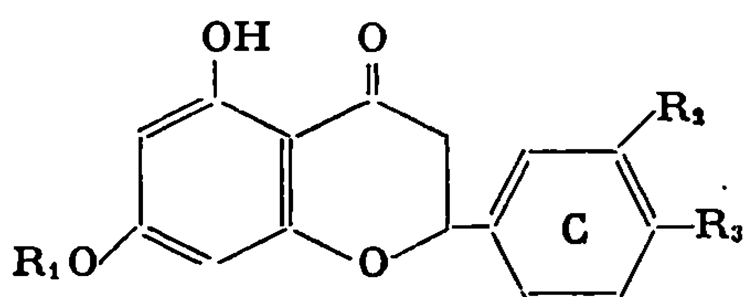
(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, 8, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

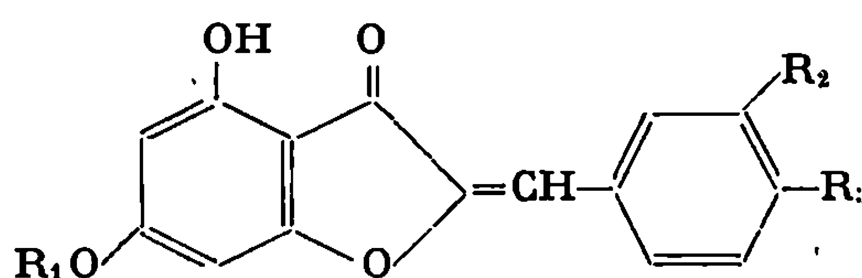
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'eau oxygénée alcaline sur quelques néohespéridosides-7 de dihydroxy-5.7 flavanones.* Note (*) de M. **Jean Chopin** et Mlle **Georgette Dellamonica**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'eau oxygénée alcaline à 0° sur des néohespéridosides-7 de dihydro-5.7 flavanones permet d'obtenir les néohespéridosides-6 des dihydroxy-4.6 aurones correspondantes avec facilité en l'absence d'hydroxyle libre sur le noyau C. La présence d'un OH en 3′ ou 4′ favorise la formation du flavanonol et du flavonol aux dépens de celle de l'aurone.

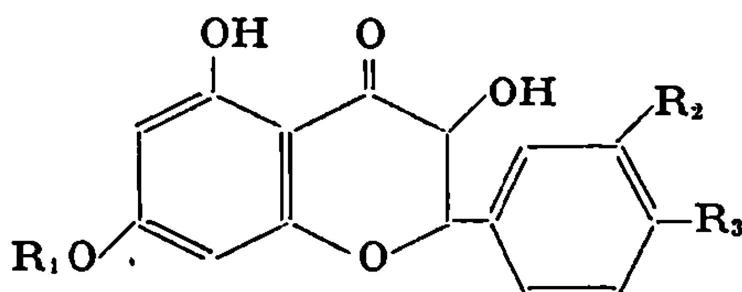
Dans le cadre d'une étude sur l'autoxydation des flavanones en aurones [1], nous avions précédemment décrit [2] la synthèse de néohespéridosides-7 de dihydroxy-5.7 flavanones, notamment (I), (II), (III) et (IV).

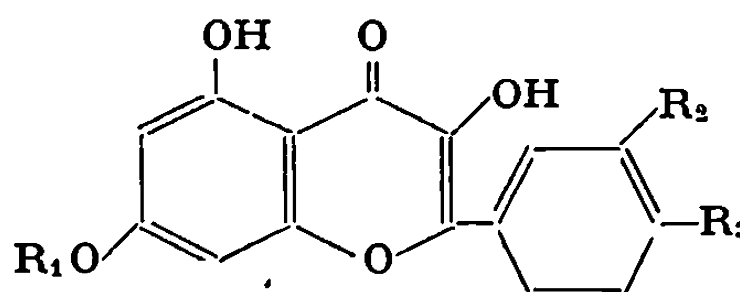
Dans le but d'obtenir les néohespéridosides-6 des dihydroxy-4.6 aurones correspondantes [(VI) à (IX)], nous avons soumis les quatre glycosides de flavanones précédents à l'action de l'eau oxygénée alcaline à froid, Chopin et Durix [3] ayant montré que, dans ces conditions, l'hespéridine (V) donne environ 10 % d'aurone correspondante (X).





(I) R_1 = néohespéridosyl, $R_2 = R_3$ = H (VI)
(II) R_1 = néohespéridosyl, $R_2 = R_3 = OCH_3$ (VII)
(III) R_1 = néohespéridosyl, R_2 = OH, $R_3 = OCH_3$ (VIII)
(IV) R_1 = néohespéridosyl, $R_2 = OCH_3$, R_3 = OH (IX)
(V) R_1 = rutinosyl, R_2 = OH, $R_3 = OCH_3$ (X)





(XI) R_1 = néohespéridosyl, R_2 = OH, $R_3 = OCH_3$ (XIII)
(XII) R_1 = néohespéridosyl, $R_2 = OCH_3$, R_3 = OH (XIV)

Une solution à 5 % de (I), (II) ou (III) dans NaOH 2 N à 0° est additionnée de 5 % [pour (III)] ou 10 % [pour (I) et (II)] de son volume de H_2O_2 30 %. Après 24 h à 0°, le mélange est amené à pH 4-5 par HOAc ou HCl 6 N.

A partir de (I), on obtient un précipité dont la cristallisation dans l'éthanol donne (Rdt 16 %) le *néohespéridoside*-6 *de la dihydroxy*-4.6 *aurone* (VI); F 227-232°; λ_{max} 317 et 378 nm (log ε 4,59) (EtOH); 316 et 378 nm (NaOAc); 342 et 442 nm ($AlCl_3$); $\nu_{C=O}^{KBr}$ 1675 cm^{-1}. Analyse : $C_{27}H_{30}O_{13}$, H_2O, calculé %, C 55,86; H 5,51; trouvé %, C 56,00; H 5,63. Son hydrolyse acide donne en effet un mélange de glucose et de rhamnose, identifiés par chromatographie sur papier, et un aglycone identique (R_f, ultraviolet, infrarouge) à un échantillon de dihydroxy-4.6 aurone de synthèse [4].

A partir de (II), le mélange réactionnel est versé sur une colonne de poudre de cellulose (« Solka-floc ») qui est lavée à l'eau. L'aurone retenue sur la colonne est éluée par EtOH 40 % et lyophilisée (Rdt 59 %). Par cristallisation dans l'éthanol et le tétrahydrofuranne, on obtient le *néohespéridoside*-6 *de la dihydroxy*-4.6 *di-méthoxy*-3'.4' *aurone* (VII); F 229-230°; λ_{max} 325 et 405 nm (log ε 4,64) (EtOH); 327 et 405 nm (NaOAc); 340, 405 et 464 nm ($AlCl_3$); $\nu_{C=O}^{KBr}$ 1675 cm^{-1}. Analyse : $C_{29}H_{34}O_{15}$, 1,5 H_2O, calculé %, C 53,62; H 5,70; trouvé %, C 53,86; H 5,68. L'hydrolyse acide donne un mélange de glucose et de rhamnose et un aglycone identique (R_f, ultraviolet, infrarouge) à un échantillon de dihydroxy-4.6 diméthoxy-3'.4' aurone de synthèse [4].

A partir de (III), le mélange réactionnel est chromatographié sur une colonne de « Solka-floc » ou de polyamide. L'élution par l'eau donne :

1° dans les fractions de têtes, le *néohespéridoside*-7 *du trihydroxy*-3'.5.7 *méthoxy*-4' *flavanonol* (XI); F 191-195° (EtOH 40 %); λ_{max} 284 nm (log ε 4,34), inflexion à 325 nm (EtOH); 284 nm (NaOAc); 308 et 386 nm ($AlCl_3$); $\nu_{C=O}^{KBr}$ 1631 cm^{-1}, coloration violette avec Zn-HCl-EtOH. Analyse : $C_{28}H_{34}O_{16}$, H_2O, calculé %, C 52,17; H 5,59; trouvé %, C 51,94; H 5,60.

Par oxydation au bisulfite de sodium [5], ce produit donne, après chromatographie sur colonne de polyamide et lyophilisation de l'éluat par EtOH 40 %, le *néohespéridoside*-7 *du trihydroxy*-3'.5.7 *méthoxy*-4' *flavonol* (XIII) amorphe; F 145-153°; λ_{max} 254 et 370 nm (EtOH), 255 et 370 nm (NaOAc), 265, 355 et 427 nm ($AlCl_3$); $\nu_{C=O}^{KBr}$ 1637 cm^{-1}, dont l'hydrolyse acide donne un mélange de glucose et de rhamnose et un aglycone identique (R_f, ultraviolet, infrarouge) à un échantillon de méthoxy-4' quercétine [6];

2° dans les fractions médianes, le *néohespéridoside*-6 *de la trihydroxy*-3'.4.6 *méthoxy*-4' *aurone* (VIII); F 200-210° (EtOH); λ_{max} 255, 273, 324 et 405 nm (EtOH); 272, 325 et 405 nm (NaOAc); 342, 405 et 465 nm ($AlCl_3$); $\nu_{C=O}^{KBr}$ 1675 cm^{-1}. Ce produit n'a pas pu être obtenu à l'état pur, mais son spectre de masse présente les mêmes pics que celui d'un échantillon de trihydroxy-3'.4.6 méthoxy-4' aurone [7] et son hydrolyse acide donne glucose et rhamnose;

3° dans les fractions de queue, un mélange de l'aurone (VIII) et du flavonol (XIII) précédemment obtenu par oxydation du flavanonol (XI).

Ces résultats sont semblables à ceux qui avaient été obtenus avec l'hespéridine (V) qui ne diffère de la néohespéridine (III) que par la partie osidique.

Dans le cas de (IV), la solution à 5 % dans NaOH 2 N à 0° est additionnée de 1 % (en volumes) de H_2O_2 30 % et acidifiée après 9 jours à 0°. Le mélange réactionnel est chromatographié sur une colonne de « Solka-floc ». L'élution par l'eau donne, dans les fractions de tête, le *néohespéridoside-7 du trihydroxy-4'.5.7 méthoxy-3' flavanonol* (XII) amorphe; F 190-220° (déc.); λ_{max} 284 nm (EtOH); 284 nm (NaOAc); 306 nm ($AlCl_3$); $\nu_{C=O}^{KBr}$ 1637 cm^{-1}, coloration violette avec Zn-HCl-EtOH.

La colonne est ensuite découpée pour séparer deux zones de fluorescence jaune-vert et jaune-orangé, qui sont éluées par EtOH 40 %. La chromatographie préparative sur papier permet d'isoler à partir de la première une très petite quantité (0,1 %) d'un produit amorphe; F 177-188°; λ_{max} 253, 270, 320 et 404 nm (EtOH); 270, 345 et 408 nm (NaOAc); 263, 336, 354, 403 et 464 nm ($AlCl_3$) qui doit être le *néohespéridoside-6 de la trihydroxy-4.4'.6 méthoxy-3' aurone* (IX), car son spectre de masse présente les mêmes pics que celui d'un échantillon de trihydroxy-4.4'.6 méthoxy-3' aurone [7].

Par le même procédé, on obtient à partir de la seconde zone le *néohespéridoside-7 du trihydroxy-4'.5.7 méthoxy-3' flavonol* (XIV) cristallisé; F 187-190° (EtOH 40 %); λ_{max} 253 et 374 nm (log ε 4,43 et 4,42) (EtOH); 253 et 374 nm (NaOAc); 253, 342 et 428 nm ($AlCl_3$); $\nu_{C=O}^{KBr}$ 1650 cm^{-1}. Analyse : $C_{28}H_{32}O_{16}$, 3 H_2O, calculé %, C 49,56; H 5,60; trouvé %, C 49,77; H 5,45. L'hydrolyse acide donne un mélange de glucose et de rhamnose et un aglycone identique (R_f, ultraviolet, infrarouge) à un échantillon d'isorhamnétine [6].

Le même produit (XIV) est formé par oxydation au bisulfite de sodium du flavanonol (XII) précédent.

Les R_f sur papier « Whatman » n° 1 des produits obtenus sont les suivants :

TABLEAU.

	H_2O.	AcOH 15 %.	AcOH 30 %.	AcOH 60 %.	BAW (4:1:5).
(VI)	0,12	0,39	0,65	0,72	0,51
(VII)	0,08	0,14	0,46	0,68	0,41
(VIII)	0,08	0,14	0,42	0,62	0,34
(IX)	0,06	0,12	0,40	0,67	0,32
(XI)	0,72	0,78	0,83	0,78	0,41
(XII)	0,75	0,81	0,85	0,77	0,42
(XIII)	0,03	0,19	0,51	0,68	0,41
(XIV)	0,03	0,19	0,47	0,65	0,41

En conclusion, l'action de l'eau oxygénée alcaline sur les flavanones [(I) à (IV)] nous a effectivement permis d'obtenir les aurones [(VI) à (IX)] correspondantes cherchées, mais la présence d'un hydroxyle libre en 3' et surtout en 4' diminue considérablement le rendement en aurone, la formation du flavanonol et du flavonol devenant prépondérante. Chopin

et Durix (³) n'avaient d'ailleurs observé aucune formation d'aurone à partir de la naringine (néohespéridoside-7 de la trihydroxy-5.7.4' flavanone) dans les mêmes conditions.

(*) Séance du 2 février 1970.

(¹) G. DELLAMONICA, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Lyon, n° 622, 1969.

(²) J. CHOPIN et G. DELLAMONICA, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1712.

(³) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4792.

(⁴) Dû à Mlle M. Chadenson.

(⁵) H. PACHECO, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1077.

(⁶) Dû à Mlle A. Grouiller.

(⁷) Dû au Docteur M. Nogradi.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse du saccharose dans un champ ultrasonore.* Note (*) de M. **René Thomas**, présentée par M. Georges Champetier.

Un des effets des ultrasons est d'accélérer l'hydrolyse du saccharose en solution aqueuse. L'évolution du système dépend d'un certain nombre de paramètres qui sont étudiés ici.

Le présent travail a été entrepris dans le but d'apporter quelques éléments nouveaux aux résultats, parfois contradictoires, publiés par un certain nombre d'auteurs [(1) à (5)].

a. Conditions de travail. — Les solutions aqueuses de saccharose, préparées à partir d'eau bidistillée, dégazée par ébullition sous vide puis

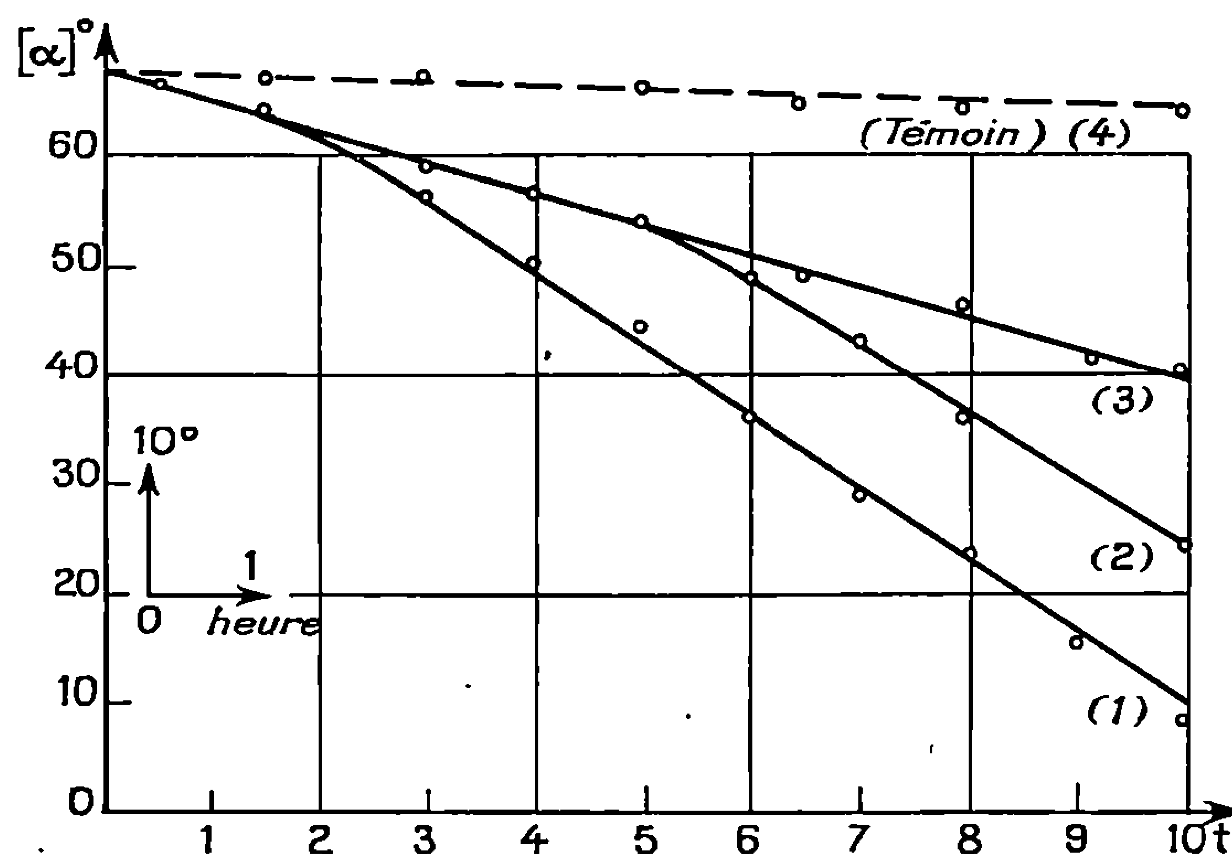


Fig. 1. — Action spécifique des ultrasons.
(1) US pendant 10 h consécutives.
(2) Arrêt des US après 1 h 30, puis reprise après 5 h.
(3) Arrêt des US après 1 h 30.
(4) Témoin.

saturée en gaz choisi (6) et purifié, étaient soumises à un faisceau cylindrique d'ondes ultrasonores progressives.

L'hydrolyse était suivie par polarimétrie sur des prises d'essais effectués à des intervalles de temps connus. On a ainsi pu tracer la courbe $[\alpha]_D^{20} = f(t)$.

b. Résultats. — L'action indubitable des ultrasons est mise en évidence par l'ensemble des courbes de la figure 1 : plus la durée du traitement acoustique est prolongée, plus l'hydrolyse est importante. Remarquons, au passage, la période d'induction précédant l'allure rectiligne de ces courbes.

D'autre part, toutes choses égales par ailleurs, la puissance du faisceau ultrasonore (*fig.* 2) et sa fréquence (*fig.* 3) modifient la vitesse d'hydrolyse.

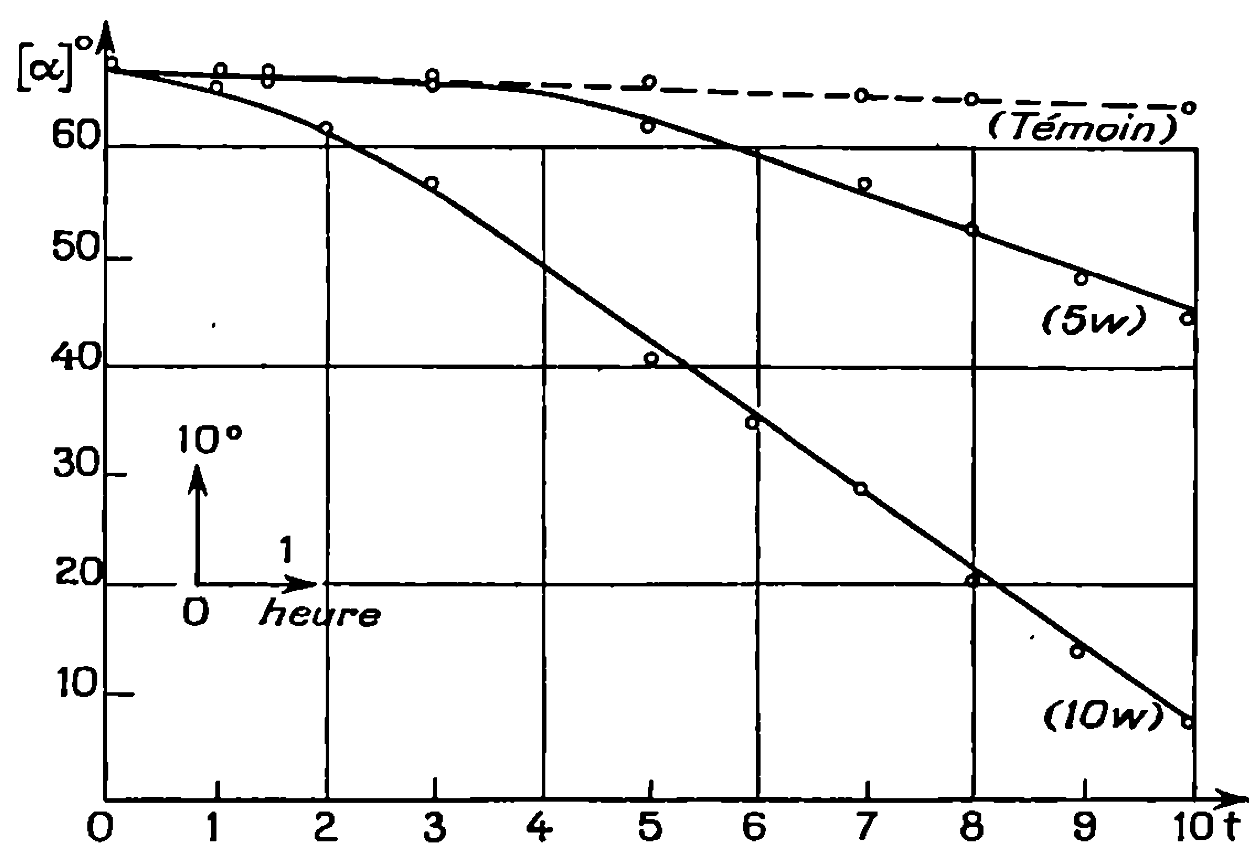


Fig. 2. — Influence de la puissance.

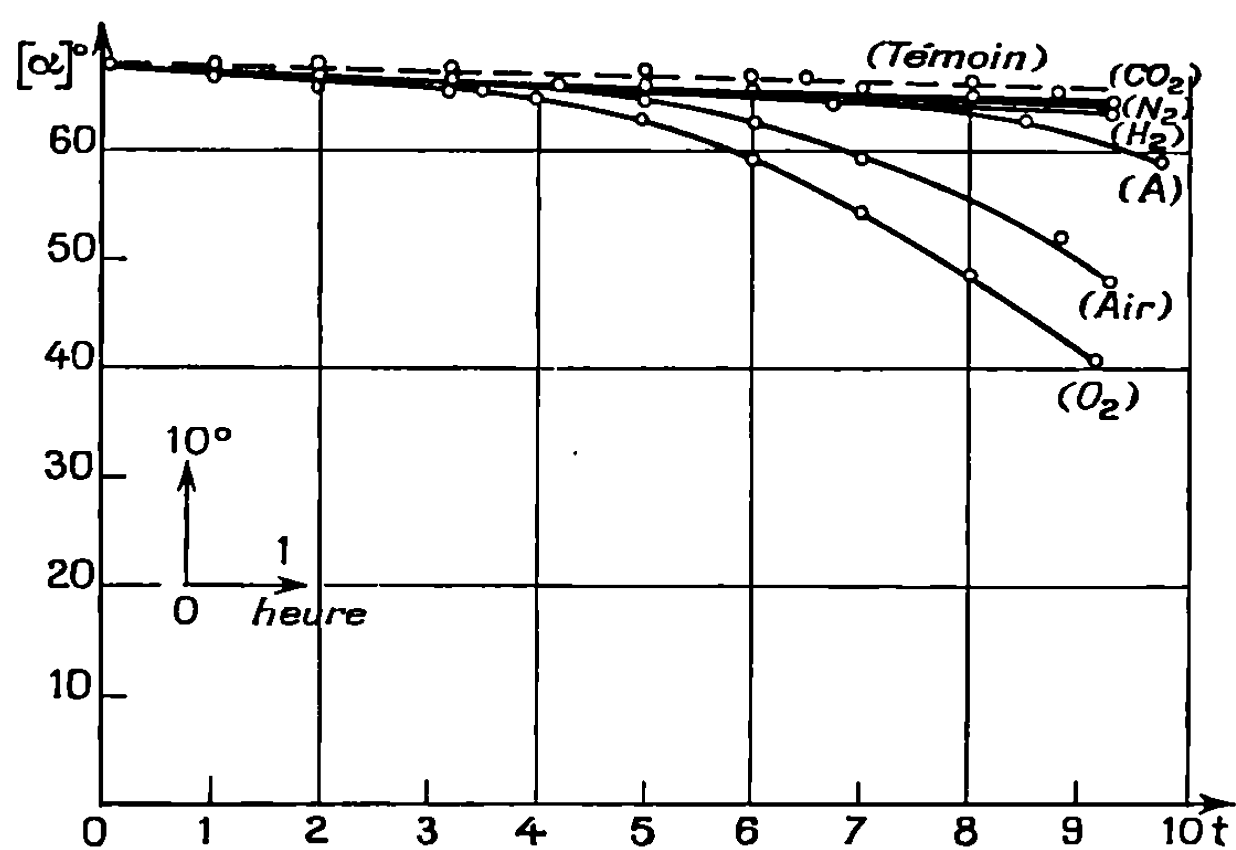


Fig. 3. — Influence de la nature du gaz dissous.

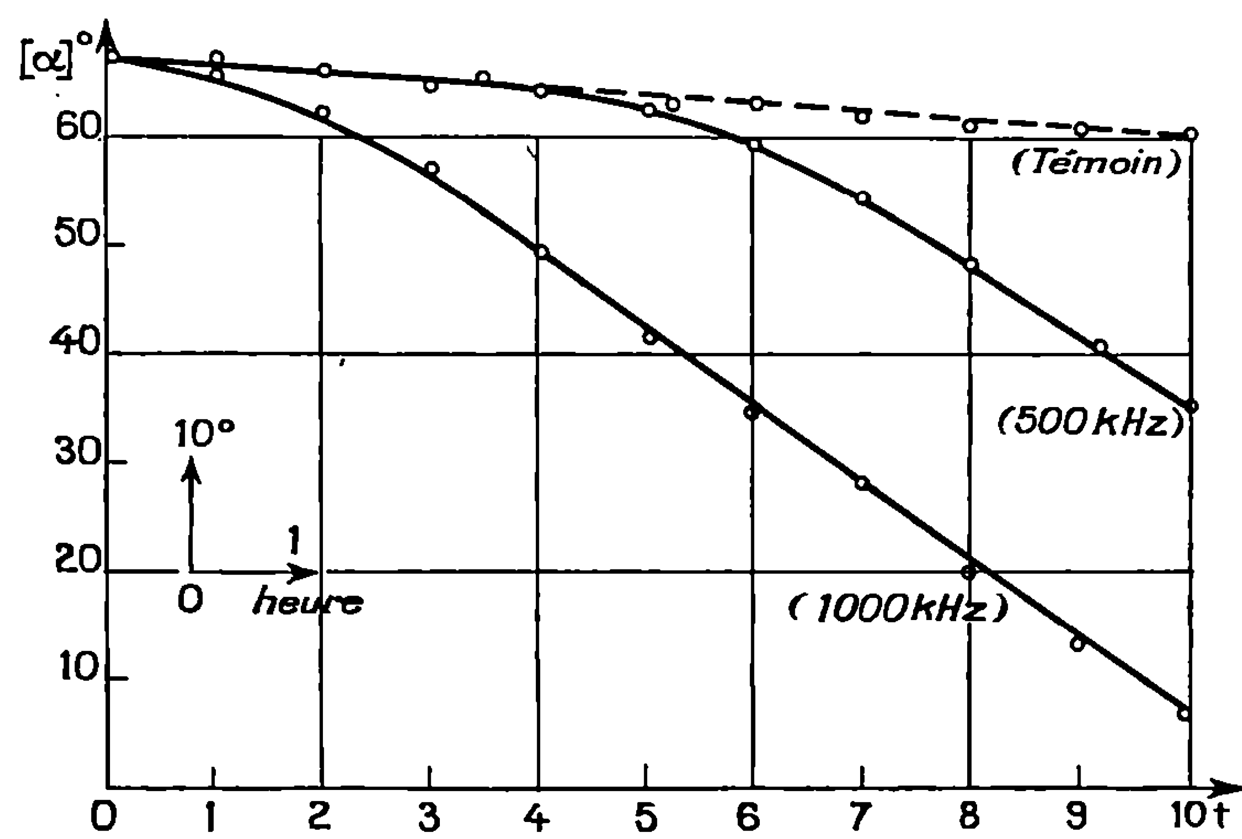


Fig. 4. — Influence de la fréquence.

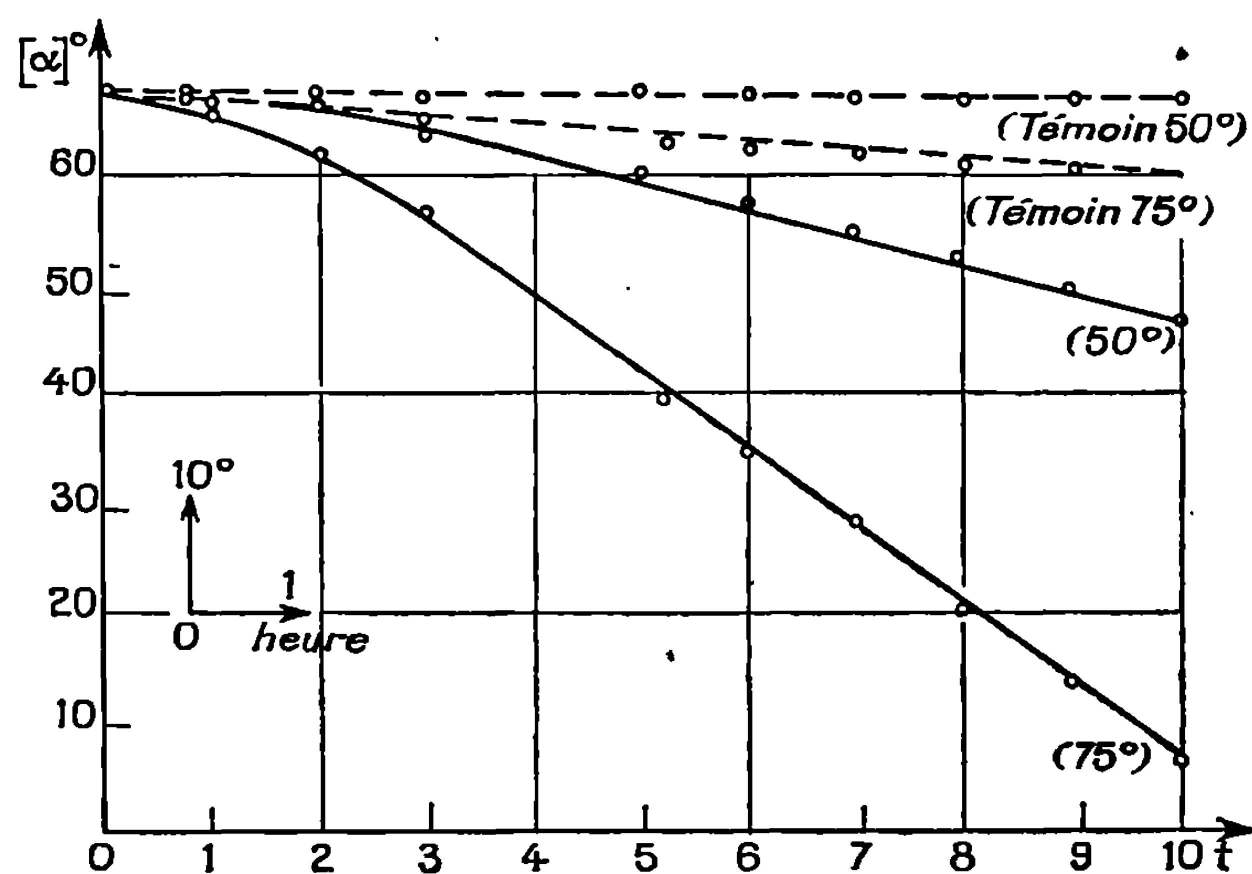


Fig. 5. — Influence de la température.

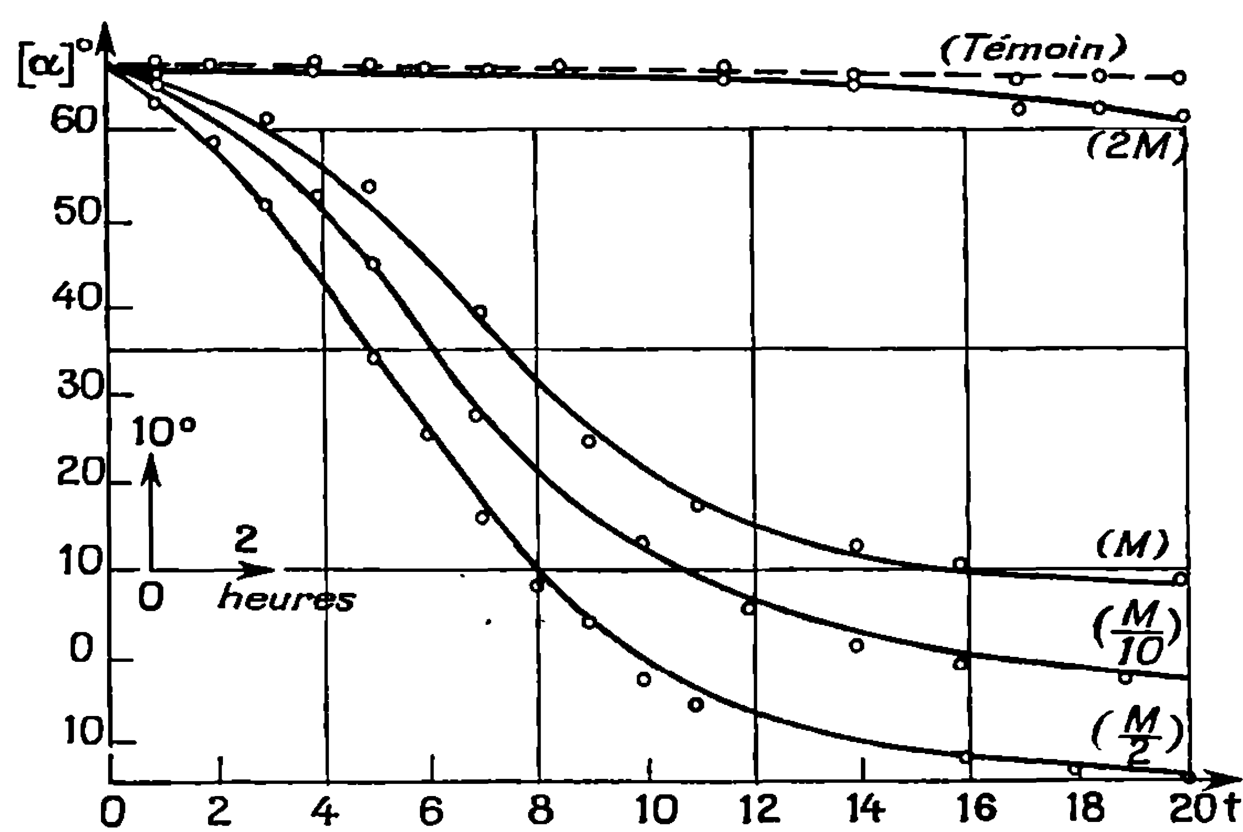


Fig. 6. — Influence de la concentration.

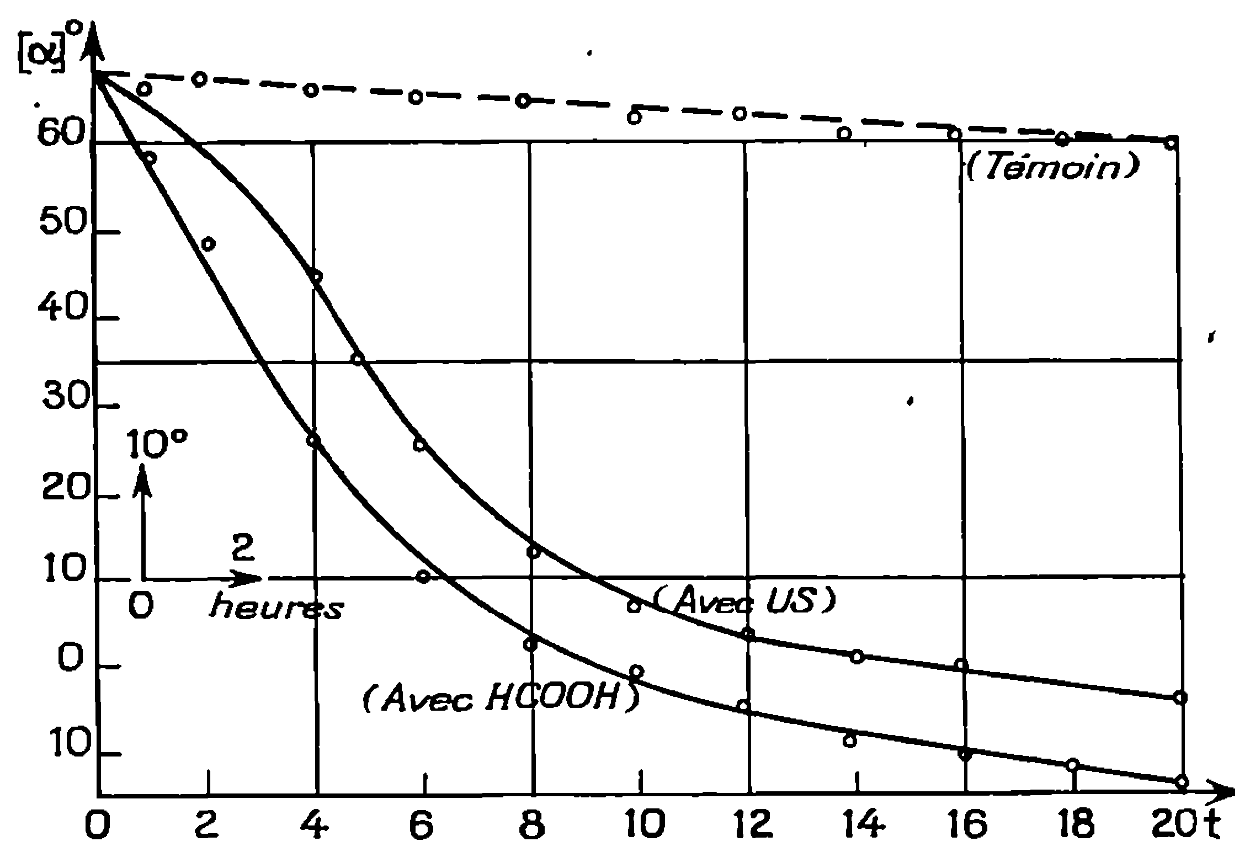


Fig. 7. — Comparaison des actions de l'acide formique et des ultrasons.

Quant aux effets de la nature du gaz de cavitation et de la concentration de la solution, ils apparaissent dans les figures 4 et 5.

Enfin et surtout, si l'action de la température est nette à 75 et 50°, elle devient nulle, ou tout au moins indécelable à 20° par rapport à l'essai témoin (*fig.* 6).

c. Essais d'interprétation. — Des mesures de pH et des dosages acidimétriques ont montré que des produits à caractère acide étaient apparus en fin d'expérience. De plus, bien que la totalité du saccharose ait disparu, il n'est apparu que 95,5 % de la quantité théorique de glucose. Il faut donc en conclure qu'une partie de ce saccharose a échappé à l'hydrolyse et a été transformée en d'autres produits. Ceux-ci ont effectivement été mis en évidence par barbotage dans l'eau de baryte et absorption sur ascarite pour le dioxyde de carbone, et par chromatographie ascendante sur papier [7] pour l'acide formique.

d. Conclusions. — Les mêmes expériences effectuées en présence de 0,030 g d'acide formique mais sans ultrasons, ont conduit à une hydrolyse identique (*fig.* 7) mise à part l'absence de la période d'induction.

On en conclut que l'acte primaire des ultrasons se résume à la dégradation partielle de molécules de saccharose et à l'apparition de produits nouveaux (période d'induction) dont l'un au moins, l'acide formique, est responsable de l'acte secondaire, c'est-à-dire l'interversion.

(*) Séance du 2 février 1970.
(1) G. Szent-Györgyi, *Nature*, 131, 1933, p. 278.
(2) D. Buchnea, *Z. Zucker Ind.*, 11, n° 4, 1961, p. 197.
(3) P. Renaud, *Thèse Sciences*, Paris, 1956, p. 23.
(4) O. Lindstrom, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 27, n° 4, 1955, p. 654.
(5) L. Lliboutry, *J. Chim. Phys.*, 41, 1944, p. 173.
(6) H. Guéguen, *Thèse Sciences*, Paris, 1964, p. 4.
(7) J. Asselineau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 884.

(*Institut de Chimie de la Faculté des Sciences,*
32, rue Mégevand,
25-Besançon, Doubs.)

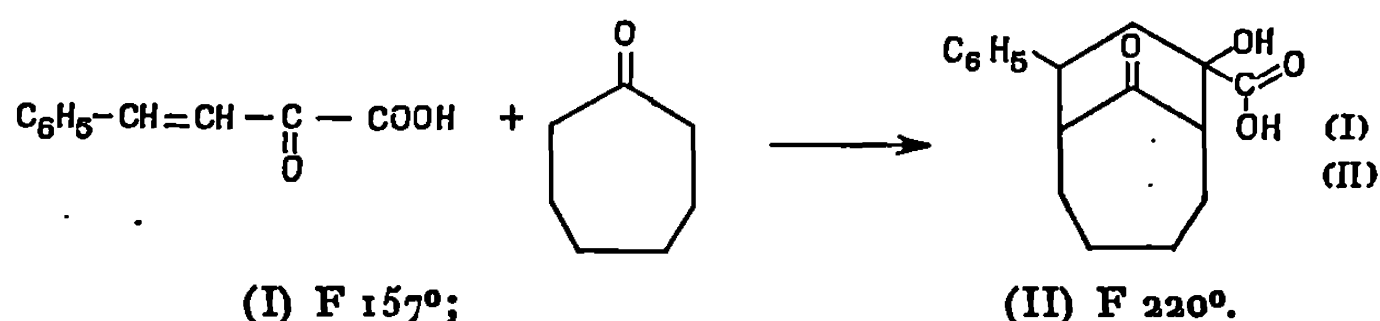
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de l'acide benzylidènepyruvique trans. Synthèse de dérivés du bicyclo-*(4.3.1) *décane.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Koffel**, **Louis Jung** et **Paul Cordier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La condensation de l'acide benzylidènepyruvique *trans* avec des eyclanones en milieu alcalin potassique et à 2° conduit à des dérivés bicycliques résultant d'une addition de Michaël, suivie d'une cétolisation intramoléculaire.

Après une étude générale sur la réactivité en milieu alcalin de l'acide benzylidènepyruvique *trans* vis-à-vis des cyclanones [([1]) à ([3])] nous nous sommes proposés d'examiner le comportement du même acide α-céto β-éthylénique avec la cycloheptanone.

La cétone cyclique, en milieu alcalin, donne naissance à deux carbanions symétriquement disposés en α du carbonyle. Le système carbonylé α, β-éthylénique subit une attaque nucléophile au niveau de la double liaison. L'acide α, ε-dicétonique subit une cyclisation intramoléculaire par l'intermédiaire du deuxième carbanion qui réagit avec le carbonyle en α du groupement carboxylique.

De la condensation avec la cycloheptanone, deux isomères de l'acide phényl-7 céto-10 hydroxy-9 carboxy-9 bicyclo-(4.3.1.) décane (I) et (II) ont été isolés; ils ont pu être séparés grâce à l'insolubilité aqueuse du sel de potassium de l'acide (I).



(I) F 157°; (II) F 220°.

La structure des acides (I) F 157° et (II) F 220° est confirmée par les propriétés suivantes :

— une solution aqueuse du sel de potassium des acides (I) et (II) ne réduit pas une solution de $KMnO_4$ à 2 %, ce qui est en accord avec l'absence de double liaison éthylénique.

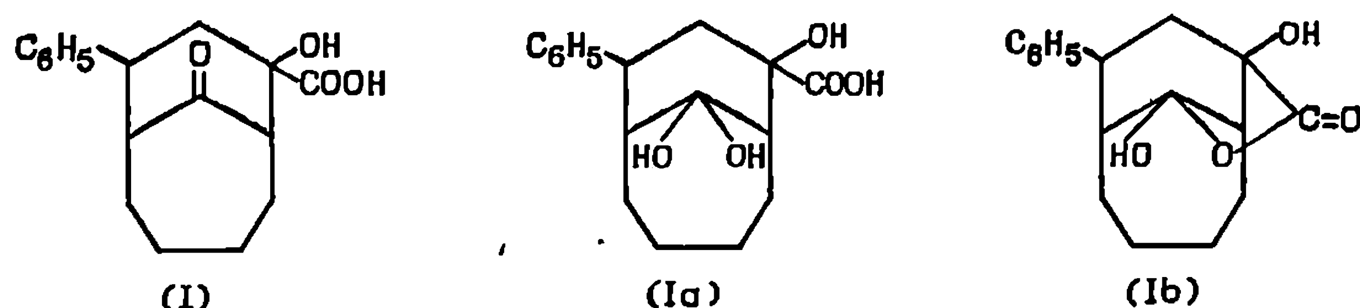
— de même, les acides (I) et (II) en solution éthanolique ne donnent pas de coloration avec le chlorure ferrique, le groupement énolisable —CH_2—C—COOH a été engagé lors de la réaction de cétolisation intra-



moléculaire.

La structure de ces acides est en accord avec l'analyse élémentaire et l'étude spectroscopique.

La configuration et la conformation des deux acides dérivés du bicyclo-(4.3.1) décane ont pu être précisées par spectrographie infrarouge et de R. M. N.



Ces acides existent sous forme d'un mélange d'hydrate de cétone et d'hydroxy γ-lactone. Le spectre infrarouge de l'acide (I) séché à 100° montre une bande à 3 450 cm^{-1} due à l'hydroxyle, une double bande à 1 735 et 1 685 cm^{-1} attribuée aux carbonyles cétonique et carboxylique.

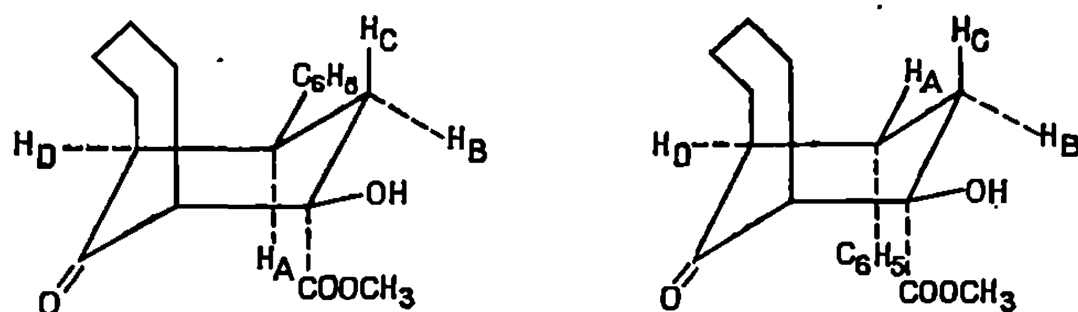
Le spectre infrarouge de l'acide (I) non séché [équilibres (I), (I*a*) et (I*b*)] montre une large bande à 3 370 cm^{-1} due aux groupements hydroxyles, une large bande vers 1 685 cm^{-1} englobant une bande peu intense vers 1 770 cm^{-1} de γ-lactone.

Ce dernier résultat démontre que l'acide F 157° semble exister sous la forme d'un mélange d'acide (I*a*) et de son dérivé hydroxy γ-lactonique (I*b*), fait déjà observé avec d'autres acides γ-cétoniques [(4) à (6)].

Le spectre infrarouge (KBr) de l'acide (II) est voisin de celui de l'acide (I) : hydroxyle alcoolique à 3 400 cm^{-1}, carbonyles cétonique et carboxylique à 1 720 et 1 685 cm^{-1}.

Le spectre de R. M. N. des esters méthyliques des acides (I) et (II), dissous dans le $CDCl_3$ a été mesuré à 60 MHz, le tétraméthylsilane étant pris comme référence.

Celui de l'ester de l'acide (I) outre les signaux caractéristiques des différents groupes de protons, montre en particulier un doublet élargi à $2{,}20.10^{-6}$ qui s'analyse avec les constantes de couplage $J_{BC} = 14$ c/s et $J_{BA} = 1{,}5$ c/s et qui est attribué à $H_{B'}$, un quartet à $2{,}80.10^{-6}$ avec $J_{CA} = 9$ c/s et $J_{CB} = 14$ c/s dû à H_C. Le proton H_A se manifeste à $3{,}52.10^{-6}$ sous forme d'un sextuplet. La constante de couplage $J_{AC} = 9$ c/s montre que les hydrogènes vicinaux H_A et H_C forment entre eux un angle voisin de 180°, c'est-à-dire qu'ils sont tous les deux en position axiale, donc le groupement phényle est en position équatoriale.



Ester de l'acide (I). Ester de l'acide (II).

Le spectre de R. M. N. de l'ester de l'acide (II) présente en plus des signaux caractéristiques, un doublet élargi vers $3{,}03.10^{-6}$ avec $J_{BC} = 14$ c/s

et J_{BA} ou $J_{CA} = 2$ c/s attribuable soit à H_B ou $H_{C'}$ un sextuplet (1 H) centré à $3{,}73.10^{-6}$ avec $J_{AD} = 4{,}5$ c/s et dû à H_A. Le proton H_B ou $H_{C'}$ non encore décrit, semble être localisé dans un massif vers $2{,}30.10^{-6}$. Le dernier spectre étant d'une résolution difficile et d'après les travaux antérieurs sur les composés bicycliques [(1), (2)] nous pensons pouvoir conclure que le proton H_A se trouve en position équatoriale; le groupement phényle est donc en position axiale.

La présence d'un hydroxyle alcoolique dans les acides (I) et (II) a été vérifiée par acétylation de ce groupement.

La structure des acétates isolés est en accord avec l'analyse élémentaire et la spectroscopie.

Acétate de l'acide (I), F 159°, spectre infrarouge (KBr) : acétate, 1236 cm^{-1}, carbonyle ester, 1 730 cm^{-1}; spectre de R. M. N. ($CDCl_3$); singulet à $2{,}18.10^{-6}$ (CH_3 de l'acétate).

Acétate de l'acide (II), F 169°; spectre infrarouge (KBr); acétate, 1 235 cm^{-1}; carbonyle ester, 1730 cm^{-1}; spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : singulet à $2{,}08.10^{-6}$ (CH_3) de l'acétate).

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) L. Jung, *Thèse Doct. Sciences*, Strasbourg, 1964.
(2) L. Jung, *Comptes rendus*, 265, 1967, p. 34.
(3) L. Jung, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4696.
(4) P. Kehayoff et P. Cordier, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1590.
(5) C. Armangaud, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3696.
(6) C. Armangaud, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1961.

*(Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
2, rue Saint-Georges,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de l'effet stérique en péri sur le mode de déshydratation d'alkyl-9 hydroxy-9 dihydro-9.10 anthracènes.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Desvergne**, **René Lapouyade** et **Henri Bouas-Laurent**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que la déshydratation de trois dichloro-1.8 alkyl-9 dihydro-9.10 anthranols en milieu acide (P_2O_5, acide paratoluène sulfonique) donne lieu, selon la nature du groupe alkyle, à une élimination -1.4 ($R = CH_3$), une élimination -1.2 ($R = C_2H_5$) et en majorité, à une élimination avec transposition (R = iso-C_3H_7).

Dans le cadre d'une étude systématique de l'effet péri (propriétés spectrales, réactivité chimique et photochimique) en série anthracénique [(1), (2)], nous avons tenté de synthétiser divers dichloro-1.8 alkyl-9 anthracènes de plus en plus tendus.

La voie d'accès la plus directe consiste en la déshydratation transannulaire en milieu acide des dihydro-9.10 anthranols (I) provenant de l'action des organomagnésiens sur la dichloro-1.8 anthrone-9. Cette méthode, généralement utilisée pour la préparation des mésoalkylanthracènes [(3), (4)], nous a permis d'obtenir une série de chloro-1 alkyl-9 anthracènes où $R = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7, $CH_2-C(CH_3)_3$, iso-C_3H_7 (5).

Néanmoins, la présence en position 10 d'un groupe CH_3 en même temps que de substituants en 1 et 4 (OCH_3) (6) ou 1 et 5 (Cl) (7) provoque, vraisemblablement par effet stérique, une déshydratation de type 1-2 avec formation de dérivés dihydro-9.10 anthracéniques (*fig.* 1).

Aussi, pour les dihydroanthranols de type (I) en raison de l'encombrement considérable provoqué par la présence des chlores en péri, on pouvait craindre que la possibilité de déshydratation transannulaire ne se limite au cas (I *a*) où $R = CH_3$ (8) et que l'aromatisation soit difficile, voire impossible, avec des groupes R homologues.

Effectivement, nous avons montré que la déshydratation en milieu acide des dihydroanthranols (I) suit un cours différent selon que $R = CH_3$, C_2H_5 ou iso-C_3H_7.

TABLEAU.

Dihydro-anthranol.	Solvant.	Réactif.	Température.	Produit.	Rdt %.	F (°C).
(I *a*)	EtOH	HCl conc. traces	Reflux	(II *a*)	82	126
(I *b*) (*)	CCl_4	P_2O_5	Reflux	(II *b*)	27 (***)	89
(I *c*)	Benzène	P_2O_5	Reflux	(II) + (II *c'*)	90	–
	Benzène	APTS (**)	Reflux	–	(87/13)	
	Pyridine	$SOCl_2$	0°C	(II *c'*)	53	148

(*) Composé brut.

(**) Acide paratoluènesulfonique.

(***) Rendement calculé à partir de la dichloro-1.8 anthrone.

Résultats et conclusion. — Les résultats de la déshydratation des dihydroanthranols (I) ainsi que les conditions expérimentales sont rassemblés sur le tableau et schématisés sur la figure 2.

La preuve de la structure de (I *a*), (I *c*), (II *a*), (II *b*), (II *c*) et (II *c'*) repose sur l'analyse centésimale, la spectrométrie ultraviolette, infrarouge et R.M.N. ainsi que la transformation, avec un bon rendement, des dérivés (II) en dichloro-1.8 anthraquinone par oxydation avec CrO_3 [9].

R = méthyle : Notons pour le dihydroanthranol (I *a*), la présence de la vibration de valence ν(OH) libre à 3 600 cm^{-1} et l'absence de ν(OH) associé dans le spectre infrarouge (solution CCl_4). Ceci s'explique aisément pour un alcool benzylique tertiaire. Mais l'encombrement sur le sommet 9 n'est pas suffisant pour bloquer la structure : le spectre R.M.N. (60 MHz à 30° dans CCl_4) montre que les deux protons en 10 forment un singulet. La déshydratation de (I *a*) est aisée et conduit à (II *a*), jaune, F 126°,

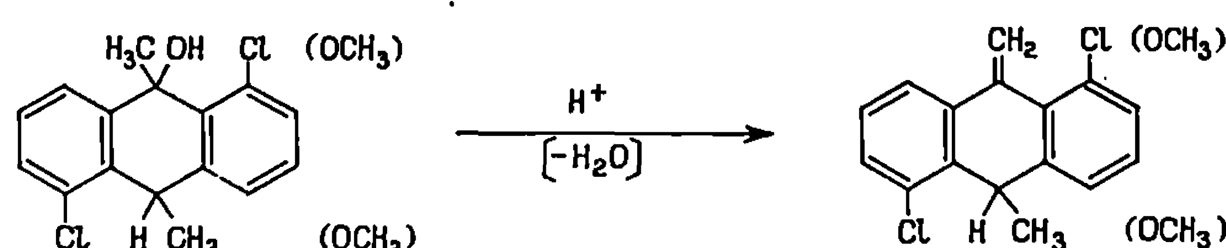


Fig. 1.

déjà connu [8], avec un excellent rendement. La structure radiocristallographique de ce dernier a été récemment réalisée [10], ainsi que son spectre d'absorption ultraviolette [1].

R = éthyle : N'ayant pas réussi à isoler (I *b*), nous avons déshydraté le produit brut huileux de la réaction magnésienne. Après chromatographie sur gel de silice et plusieurs recristallisations délicates dans le pentane, on recueille (II *b*), sous forme de cristaux blancs. Par spectrométrie ultraviolette, nous n'avons pas décelé d'anthracénique et le spectre R.M.N. atteste l'absence d'un dérivé dihydrovinylique isomère.

Le spectre ultraviolet de (II *b*) est très voisin de celui du diphényl-1.1 éthylène. Le spectre R.M.N. à 60 MHz révèle la présence de signaux à $\delta \times 10^{-6}$: 0,89 (J = 7 Hz, doublet, 3 H) attribuable à CH_3 ; 6,32 (J = 7 Hz quadruplet, 1 H) attribuable à $H_{(1)}$; 3,70 (pic large, 2 H) attribuable à $H_{(2)}$ et $H_{(3)}$; *centré à* 7 (massif 6 H) attribuable aux protons aromatiques.

R = isopropyle : Le composé (I *c*) a été obtenu avec un rendement de 67 %. Le spectre infrarouge (solution CCl_4 à 0,5 M) possède une bande ν(OH) libre à 3 590 cm^{-1} et il est exempt de ν(OH) associé. Le spectre R.M.N. (solvant CCl_4) permet de mettre en évidence un blocage de la structure : les protons en 10 constituent un système AB ($\delta_A = 3,87.10^{-6}$, $\delta_B = 4,03.10^{-6}$, $J_{AB} = 19,3$ Hz). (I *c*) est stable à la chaleur (fusion sans décomposition à 143°) et ne se déshydrate pas par ébullition dans l'acide

acétique (16 h) ou dans l'éthanol acidifié par quelques gouttes de HCl concentré, contrairement à (I *a*).

En milieu acide (P_2O_5, A.P.T.S.), (I *c*) donne naissance avec un bon rendement (tableau) au mélange des isomères (II *c*) et II *c'*) dans le rapport (II *c*)/(II *c'*) ≈ 87/13. Le mélange a été caractérisé par analyse centésimale et spectroscopie et dosé par R.M.N. On peut penser que le carbocation intermédiaire obtenu à partir de (I *c*) peut subir soit une éli-

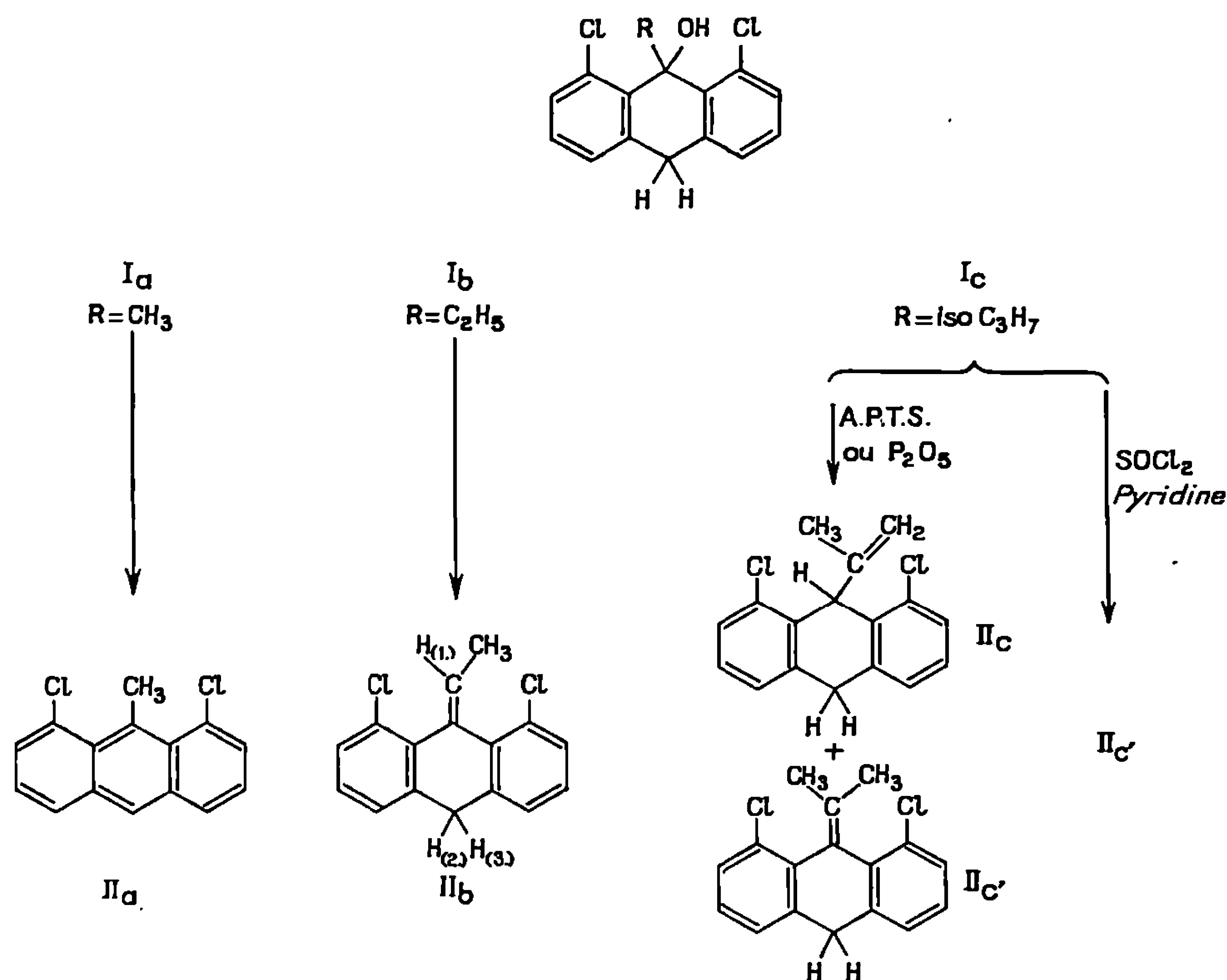


Fig. 2.

mination du proton en α pour conduire à (II *c'*), soit une transposition d'hydrogène 1,2 suivie d'une élimination d'un hydrogène d'un groupe CH_3 pour donner naissance à (II *c*); cette deuxième voie paraît favorisée par effet stérique (du substrat et du réactif).

En présence du couple H_2SO_4-AcOH [12] (30 mn à 80°), le mélange de (II *c*) et (II *c'*) reste inchangé. Il en est de même lorsqu'on soumet ce dernier à l'action de CF_3COOH dans le benzène ou le xylène à l'ébullition pendant 4 h. Les deux oléfines isomères sont d'une remarquable stabilité [13].

Conclusion. — Si l'on excepte l'action du chlorure de thionyle sur le dérivé (I *c*), la déshydratation en milieu acide des trois dihydroanthranols considérés peut suivre trois cours différents : déshydratation trans-annulaire conduisant à une aromatisation [14], ($R = CH_3$), déshydratation de type 1,2 ($R = C_2H_5$); enfin, avec $R =$ iso-C_3H_7, dont le volume

est encore plus grand, intervient une déshydratation 1,2 conduisant à l'oléfine la plus substituée, et en majorité à une transposition 1,2 suivie d'une élimination protonique en α donnant naissance à l'oléfine la moins substituée. Cette variation de comportement semble nettement conditionnée par l'effet stérique.

Les recherches sont poursuivies pour tenter de séparer (II c) et (II c') et de préciser le mécanisme de la transposition conduisant à (II c').

(*) Séance du 26 janvier 1970.

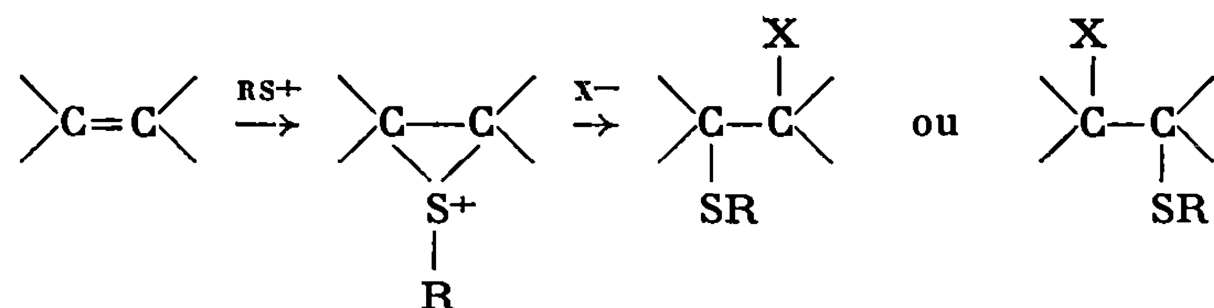
(1) H. Bouas-Laurent et R. Lapouyade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4250.
(2) R. Lapouyade, *Thèse*, Bordeaux, 1969.
(3) F. Krollpfeiffer et J. Branscheid, *Chem. Ber.*, 56, 1923, p. 1617.
(4) R. Lalande et R. Calas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 766.
(5) R. Lapouyade, H. Bouas-Laurent et F. Moulines, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(6) Y. Lepage, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 954.
(7) E. de Barry Barnett et J. W. Cook, *Chem. Ber.*, 61 B, 1928, p. 314. Pour d'autres exemples de ce type, *voir* aussi : J. Meisenheimer et Ditt, *Ann.*, 539, 1939, p. 57 et S. C. Dickerman et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5457.
(8) E. de Barry Barnett, N. F. Goodway et J. Wiltshire, *Chem. Ber.*, 63 B, 1930, p. 472. L'interaction de van der Waals pour le dichloro-1.8 méthyl-9 anthracène plan est 2,8 Å.
(9) Les spectres R. M. N. seront publiés ultérieurement.
(10) R. J. Dellaca, B. R. Penfold et W. T. Robinson, *Acta Cryst.*, 1969, (B), p. 1589.
(11) L. F. Fieser et J. Rigaudy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4660.
(12) E. W. Garbisch Jr, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4165.
(13) Comparer avec les résultats obtenus par d'autres auteurs : (*a*) J. Rigaudy et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1618; (*b*) P. T. Landsbury et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 399.
(14) Pour une discussion de la déshydratation transannulaire, *voir* : R. G. Parish et L. M. Stock, *J. Org. Chem.*, 1966, p. 4265 et A. L. J. Beckwith, W. B. Renfrow, A. Renfrow et J. K. Teubner, *Tetrahedron Lett.*, 1968, p. 3463.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des substituants sur l'ouverture des ions épisulfonium. Action des chlorures de sulfényle sur quelques dérivés crotoniques.* Note (*) de MM. **Henri Chartier** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition du chlorure de méthane sulfényle et du chlorure de benzène sulfényle sur les nitriles, ester et chlorure d'acide crotonique conduit à la formation de dérivés saturés α-chlorés. Ces derniers s'isomérisent en milieu acide, vraisemblablement par l'intermédiaire d'un ion chloronium, en dérivés β-chlorés. Ces additions, de même que les isomérisations, sont stéréospécifiques. L'aptitude des groupes fonctionnels à orienter l'ouverture du cycle épisulfonium au niveau du carbone α croît dans le sens CN $<$ COOR $<$ COCl.

L'addition des halogénures de sulfényle RSX sur les systèmes éthyléniques a fait l'objet de nombreux travaux; une mise au point récente de H. Mueller ([1]) rassemble les résultats acquis dans ce domaine. On admet généralement que ces réactions font intervenir dans une première étape un ion épisulfonium (ou ion thiiranium) dont l'ouverture par l'ion halogénure du côté opposé à l'atome de soufre (trans addition) conduit au produit final :



L'orientation de l'attaque sur l'un ou l'autre des deux atomes de carbone est liée à plusieurs facteurs. Ainsi, chez les oléfines simples, la présence sur l'un des carbones de substituants alcoyle favorise l'attaque sur le carbone voisin, par contre, les groupements vinyle, phényle, COCl, COOAlc, $CONH_2$, CN orientent la fixation de X^- sur le carbone qui les porte ([2]). Enfin, la nature du groupe sulfényle et celle du solvant utilisé jouent un rôle plus ou moins important selon les cas ([3]).

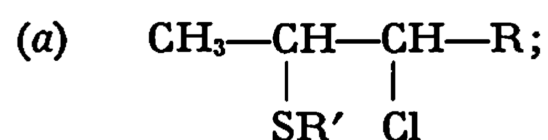
De récents travaux ([2]) ont montré, par ailleurs, que les produits initialement formés dans l'addition des chlorures de sulfényle aux oléfines subissent fréquemment, sous l'influence de la chaleur ou en milieu acide, une transposition dans laquelle les groupements RS et Cl échangent leur position. En conséquence, le sens d'ouverture de l'ion épisulfonium intermédiaire ne peut être déduit de la nature du produit formé que dans la mesure où la réaction est effectuée dans des conditions excluant toute isomérisation.

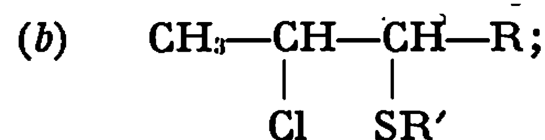
TABLEAU I.

Pourcentages des composés obtenus dans l'addition des halogénures de méthane et de benzène sulfényle aux dérivés crotoniques $CH_3—CH=CH—R$.

Réactifs.	Éthyléniques.	Produit brut. (*a*).	Produit brut. (*b*).	Produit transposé (milieu acide). (*a*).	Produit transposé (milieu acide). (*b*).
CH_3SCl	$CH_3—CH=CH—COOCH_3$ *trans*	93	7	4	96
	$CH_3—CH=CH—CN$ *cis*	83	17	9	91
	$CH_3—CH=CH—CN$ *trans*	90	10	16	84
	$CH_3—CH=CH—COCl$ *trans*	97	3	4	96
C_6H_5SCl (*)	$CH_3—CH=CH—COOCH_3$	84	16	27	73
	$CH_3—CH=CH—COCl$ *trans*	~98	~0–2	68	32

(*) Dans les conditions opératoires utilisées, C_6H_5SCl ne réagit pas sur les nitriles crotoniques *cis* et *trans*.

(*a*) 

(*b*) 

Nous rapportons ci-dessus (tableau I) les résultats que nous avons obtenus dans l'addition des chlorures de méthane et de benzène sulfényle sur le crotonate de méthyle *trans*, les nitriles crotoniques *cis* et *trans* et le chlorure de crotonyle *trans*.

Les réactions ont été effectuées à — 20° au sein de chlorure de méthylène et en présence de petites quantités de $CaCO_3$ de façon à éviter toute isomérisation postérieure à l'addition de l'halogénure de sulfényle. Les composés formés ont été identifiés par R. M. N. sur le produit brut de la réaction après évaporation du solvant sous vide. La distillation provoque l'isomérisation des produits initialement formés, de même qu'un chauffage à reflux dans le chloroforme en présence d'une trace d'acide.

Contrairement aux réactions effectuées sur le tétrolate d'éthyle [4], l'addition des chlorures de sulfényle sur les dérivés crotoniques conduit presque exclusivement aux dérivés α-chlorés. Dans une étude analogue effectuée sur des dérivés acryliques $CH_2=CH-R$ ($R=COOR$, CN, COCl, SO_2R) Thaler, Mueller et Butler [2] avaient montré que l'ouverture de l'ion épisulfonium, par attaque sur le carbone en α du groupe fonctionnel R, était d'autant plus importante que plus grande était l'aptitude de R à accepter un nucléophile (chlorure d'acide > ester > amide > nitrile > sulfone). Nos résultats confirment ce point de vue. Cependant, chez les dérivés crotoniques, le méthyle en position β augmente l'encombrement à ce niveau

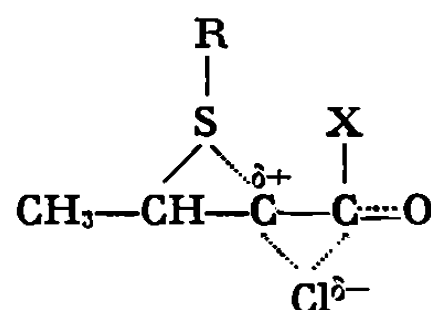
TABLEAU II.

Addition de CH_3SCl *sur les nitriles, esters et chlorures d'acide crotoniques, acryliques et méthacryliques.*

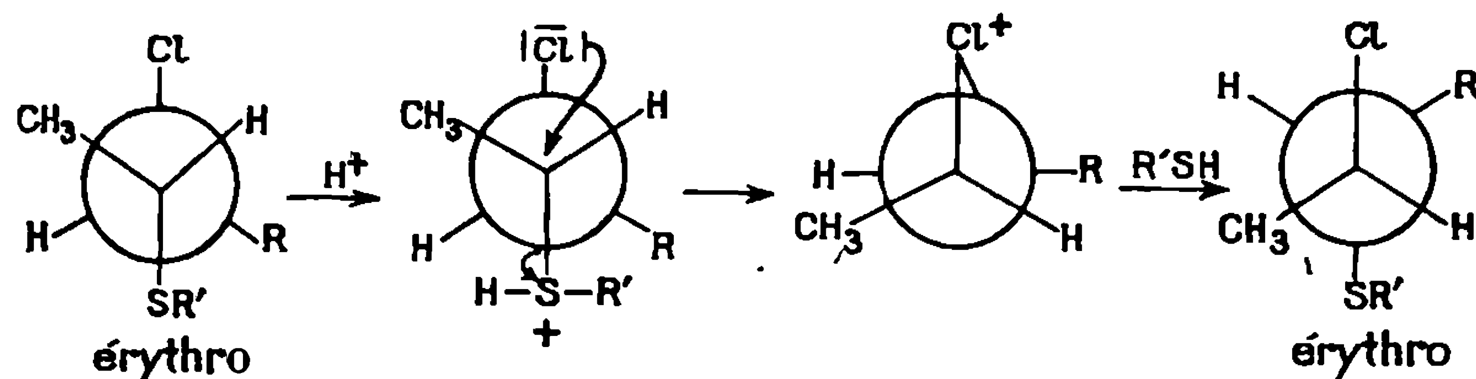
	$CH_3—CH=CH—R$.		$CH_2=CH—R$ (³).		$CH_2=C(R)(CH_3)$ (²).	
R.	α-chloré.	β-chloré.	α-chloré.	β-chloré.	α-chloré.	β-chloré.
COCl...........	97	3	94	6	52	48
$COOCH_3$........	93	7	83	17	24	76
CN.............	90	10	51	49	∼0	>98

et, de ce fait, favorise l'attaque en α par rapport aux dérivés acryliques. Un effet inverse a été constaté par Thaler [3] chez les dérivés méthacryliques. Le tableau II permet de comparer les résultats obtenus en séries crotonique, acrylique et méthacrylique.

Les résultats précédents suggèrent que la réaction met en jeu un état de transition analogue à celui postulé pour les substitutions nucléophiles sur les α-halocétones [5] et dans lequel le nucléophile Cl^- est à la fois lié à l'atome de carbone du carbonyle et à l'atome de carbone en α [*cf.* Mueller [4]].



L'addition des halogénures de sulfényle sur les dérivés crotoniques est trans stéréospécifique et conduit, au départ des oléfines *trans*, aux seuls dérivés saturés érythro, thréo au départ d'un substrat *cis*. Les deux diastéréoisomères peuvent être facilement caractérisés par leur spectre de R.M.N. et en particulier par la valeur de $J_{\alpha\beta}$ [6]. La transposition en milieu acide des dérivés α-halogénés en produits β-halogénés conserve la configuration, ce qui pourrait justifier l'intervention d'un ion chloronium :



Les tableaux III et IV donnent les caractéristiques R. M. N. des produits $CH_3—CHSR'—CHCl—R$ et de leurs isomères $CH_3—CHCl—CHSR'—R$.

TABLEAU III.

Spectres de R. M. N. des dérivés $CH_3—CH(SR')—CHCl—R$.

R'.	R.	(*).	CH_3.	CH.	SR'.	CHCl.	R.	$J_{CH_3—CH}$ (Hz).	J_{vic} (Hz).
CH_3..	$COOCH_3$	E	1,44 (d)	3,07 (dq)	2,09 (s)	4,15 (d)	3,78 (s)	6,8	9,6
	»	T	1,27 (d)	3,05 (dq)	2,06 (s)	4,43 (d)	3,65 (s)	6,8	5,5
	CN	E	1,46 (d)	3,13 (qui)	2,25 (s)	4,56 (d)	–	7,0	7,0
	»	T	1,50 (d)	3,05 (dq)	2,22 (s)	4,75 (d)	–	6,8	4,0
	COCl	E	1,48 (d)	3,19 (dq)	2,15 (s)	4,50 (d)	–	6,8	9,0
C_6H_5.	$COOCH_3$	E	1,37 (d)	3,59 (dq)	7,10-7,70	4,09 (d)	3,59 (s)	6,7	9,0
	COCl	E	1,39 (d)	3,65 (m)	7,10-7,70	4,37 (d)	–	6,8	8,0

(*) E : érythro; T : thréo.

Appareil « Varian » A 60; solvant : CCl_4; référence interne : $(CH_3)_4$ Si; δ en parties par million. s : singulet; d : doublet; dq : double quadruplet; qui : quintuplet; m : multiplet.

TABLEAU IV.

Spectres de R. M. N. des produits transposés $CH_3—CH(Cl)—CH(SR')—R$.

R'	R.	(*).	CH_3.	CHCl.	CH.	SR'.	R.	$J_{CH_3—CH}$ (Hz).	J_{vic} (Hz).
CH_3..	$COOCH_3$	E	1,70 (d)	4,30 (dq)	3,24 (d)	2,14 (s)	3,76 (s)	6,7	10,8
	»	T	1,60 (d)	4,24 (m)	3,30 (d)	2,18 (s)	3,76 (s)	6,7	8,2
	CN	E	1,70 (d)	4,20 (dq)	3,72 (d)	2,35 (s)	–	6,7	7,0
	»	T	1,69 (d)	4,23 (dq)	3,89 (d)	2,36 (s)	–	6,8	4,6
	COCl	E	1,72 (d)	4,27 (dq)	3,26 (d)	2,21 (s)	–	6,8	10,8
C_6H_5.	$COOCH_3$	E	1,67 (d)	4,25 (dq)	3,63 (d)	7,10-7,60	3,63 (s)	6,4	10,4
	COCl	E	1,67 (d)	4,18 (dq)	3,61 (d)	7,10-7,60	–	6,5	10,8

(*) Séance du 26 janvier 1970.

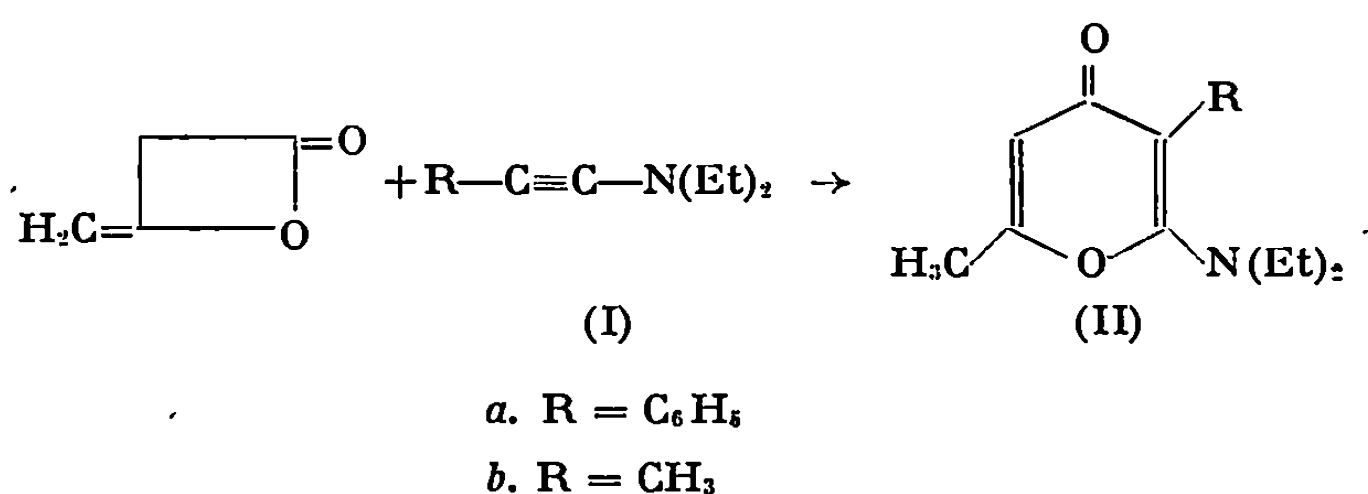
(1) W. H. MUELLER, *Angew. Chem. Internat. Edition*, 8, 1969, p. 482.
(2) W. A. THALER, W. H. MUELLER et P. E. BUTLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2069.
(3) V. CALO, G. MODENA et G. SCORRANO, *J. Chem. Soc.*, C, 1968, p. 1339.
(4) M. VERNY et R. VESSIÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(5) P. D. BARTLETT et E. N. TRACHTENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5908.
(6) H. CHARTIER et R. VESSIÈRE, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 313.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique IV,
Groupe de Recherches
sur la Réactivité
des Systèmes insaturés,
17 ter, *rue Paul-Collomp,*
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction des ynamines avec le dimère de cétène : synthèse d'amino-2 γ-pyrones.* Note (*) de M[lle] **Jacqueline Ficini** et M. **Jean-Pierre Genêt**, présentée par M. Henri Normant.

Les ynamines réagissent avec le dimère de cétène pour conduire à des amino-2 γ-pyrones (II) non décrites jusqu'alors. La structure de ces dérivés est déterminée par les méthodes physiques et chimiques.

Nous montrons dans ce travail qu'il est possible d'atteindre très simplement les amino-2 γ-pyrones du type II, par réaction des ynamines I [1] avec le dimère de cétène :



a. $R = C_6H_5$
b. $R = CH_3$

Le dimère de cétène dissous dans l'éther est ajouté goutte à goutte à une solution éthérée de N, N-diéthylamino-phénylacétylène (I_a) ou de N, N-diéthylaminopropyne (I_b) pris en quantités stœchiométriques. La réaction est exothermique et le mélange réactionnel est porté à l'ébullition de l'éther pendant 20 h. La N, N-diéthylamino-2 phényl-3 méthyl-6 γ-pyrone (II_a) (Rdt 40 %) et la N, N-diéthylamino-2 diméthyl-3.6 γ-pyrone (II_b) (Rdt 50 %) sont alors isolées par cristallisation ou distillation fractionnées.

Les caractéristiques physiques, et en particulier les spectres infrarouges [2] de ces dérivés sont compatibles avec la structure γ pyronique proposée et sont les suivantes :

(II_a) F 103-104° (éther de pétrole); infrarouge : 1670 cm^{-1} ($CHCl_3$); ultraviolet : λ_{max} 224 mμ, ε 30 000; λ_{max} 300 mμ, ε 18 000 (alcool); R. M. N. [3] : $\delta_{=CH_3}$ 2,15.10^{-6}.

(II_b) $É_{0,08}$ 89-90°; infrarouge : 1670 cm^{-1} (film); ultraviolet : λ_{max} 230 mμ, ε 16 000; λ_{max} 300 mμ, ε 10 000 (alcool); R. M. N. δ_{-CH} 5,90.10^{-6}, δ_{-CH_3} (vinyliques) 1,9 et 2,15.10^{-6}.

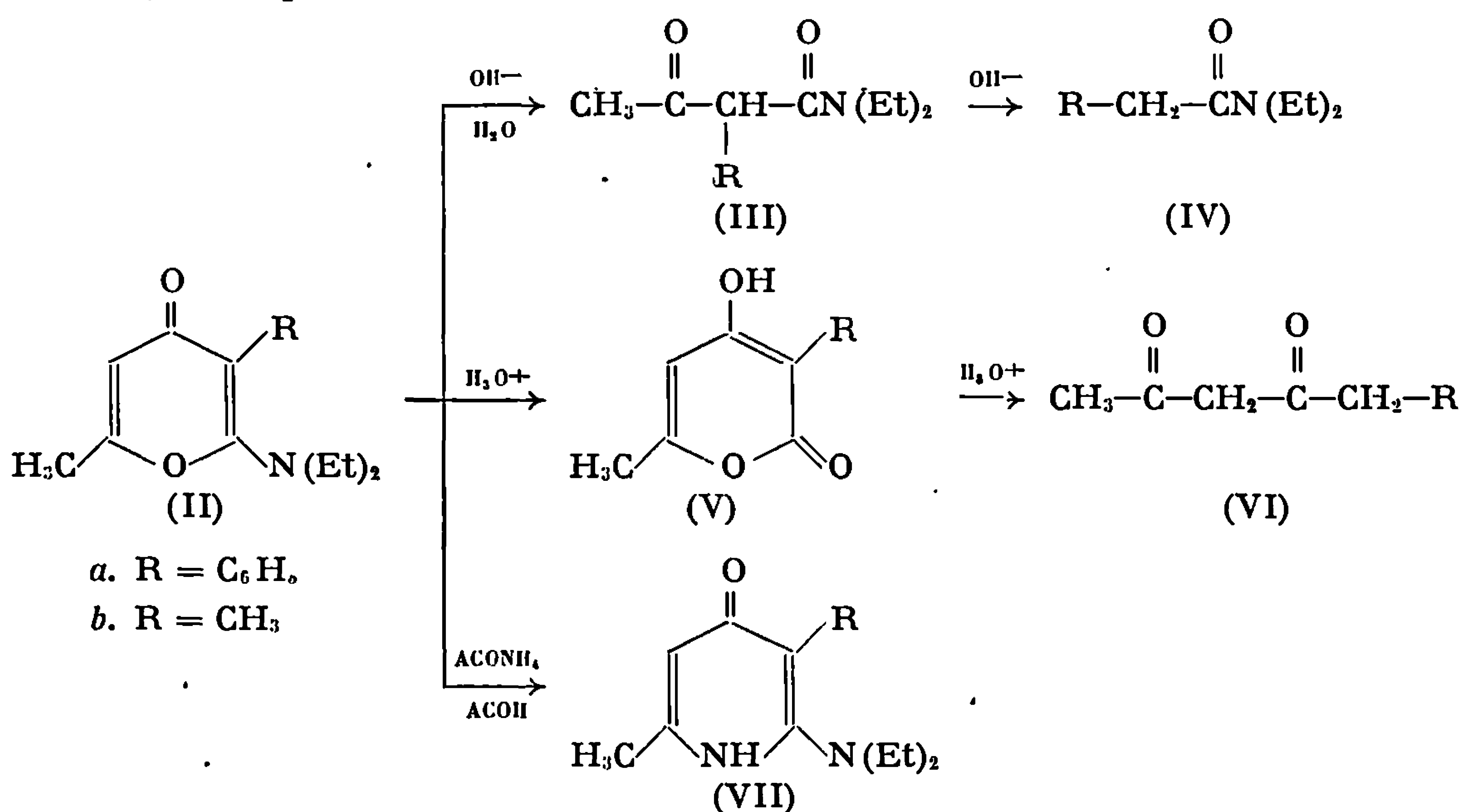
La réactivité de ces adduits confirme bien leur structure γ-pyronique.

Leur hydrolyse basique est tout particulièrement caractéristique. Elle conduit en effet, en présence de soude (solution hydroalcoolique molaire,

15 h au reflux de l'alcool), aux amides (IV_a) et (IV_b) respectivement identiques aux amides d'hydrolyse des ynamines (I_a) et (I_b). De plus, en présence d'hydroxyde de baryum (solution à 20 %, 4 h à 100°), la pyrone (II_b) donne le céto-amide (III_b), $É_{0,5}$ 69-71°; infrarouge : 1725 cm^{-1}, 1640 cm^{-1} (film); R. M. N. : $\delta_{CH_3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}}$ $2{,}25.10^{-6}$ (*s*), δ_{CH_3} $1{,}25.10^{-6}$ (*d*), identique à un échantillon authentique préparé par méthylation du N, N diéthylacétoacétamide.

L'acide perchlorique en solution éthérée engendre les perchlorates correspondant aux γ-pyrones (II_a) (perchlorate : F 179°) et (II_b) (perchlorate : F 172°). Une solution de soude à 1 % régénère, à froid, les γ-pyrones.

Il est à noter, comme c'est le cas des alcoxy-2 γ-pyrones ([4]), que les acides dilués peuvent hydrolyser les γ-pyrones (II). La pyrone (II_b), par exemple, engendre après 1 h de chauffage en présence d'acide chlorhydrique à 10 %, la pyrone : (V_b) [Rdt 80 %; F 214-215°, litt. ([5]) F 212-214°] et après 2 h de chauffage avec un très large excès de ce même acide, 45 % de (V_b) accompagné de 15 à 20 % d'hexadione 2.4 (VI_b) [$É_{15}$ 40°, sel cuivrique F 199-200°, litt. ([6]) $É_{760}$ 155-157°, sel cuivrique F 198-199°]. Enfin, l'acétate d'ammonium dans l'acide acétique engendre les pyridones (VII_a) [Rdt 55 %; F 147-148°; infrarouge : 3 500-3 400 cm^{-1}, 1640 cm^{-1} ($CHCl_3$); R. M. N. : $\delta_{=CH}$ $6{,}3.10^{-6}$, δ_{CH_3} $2{,}3.10^{-6}$] et (VII_b) [Rdt 30 %; F 153°; infrarouge : 3 400 cm^{-1}, 1 640 cm^{-1} ($CHCl_3$); R. M. N. : $\delta_{=CH}$ $6{,}1.10^{-6}$, δ_{CH_3} (vinyliques) 2 et $2{,}3.10^{-6}$].



Ces γ-pyrones (II) sont accompagnées de faibles quantités (3 à 5 %) de dérivés isomères isolés par chromatographie sur colonne.

Par comparaison avec les études faites sur les α et γ-éthoxy-pyrones ([2]), les caractéristiques physiques et en particulier les spectres infrarouges

et ultraviolets de ces adduits suggèrent une structure α-pyronique. Leur étude chimique est en cours et les travaux se poursuivent avec des lactones d'énol de cycle moyen.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) H. G. VIEHE, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 6, 1967, p. 767; J. FICINI et C. BARBARA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2787.

(2) I. CHMIELEWSKA, J. CIESLAK, K. GORCZYNSKA, B. KONTNIK et K. PITAKOWSKA, *Tetrahedron*, 4, 1958, p. 36; D. HERBST, W. B. MORS, O. R. GOTTLIEB et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, p. 2427 (avec les références correspondant aux méthoxy-2 γ-pyrones et méthoxy-4 α-pyrones).

(3) Tous les spectres de R. M. N. ont été pris sur « Varian » A 60 60 Mc, référence interne TMS, solvant $CDCl_3$.

(4) I. CHMIELEWSKA, J. CIESLAK et T. KRACZKIEWICZ, *Roczniki Chem.*, 30, 1956, p. 1009 (*Chem. Abst.*, 51, 1957, p. 8733).

(5) W. JACHYMCK et I. CHMIELEWSKA, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 8, 1960, p. 155; T. E. ACKER, P. E. BRENNEISEN et S. W. TANENBAUN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 834.

(6) GRINER, *Ann. Chim. Phys.*, (6), 26, 1892, p. 362; C. R. HAUSER et J. T. ADAMS, *J. Org. Chem.*, 1944, p. 345; J. T. ADAMS et C. P. HAUSER, *Ibid.*, 1945, p. 284.

(*Laboratoire de Chimie organique de Synthèse,*
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure des coefficients de diffusion de* ^{26}Al *dans les bains de fluorures de sodium et d'aluminium.* Note (*) de Mlle **Dominique Harari**, MM. **Frédéric Lantelme** et **Marius Chemla**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les coefficients d'autodiffusion de l'aluminium dans les mélanges NaF-AlF_3 ont été mesurés à l'aide du radioélément ^{26}Al, afin de compléter les données obtenues pour les éléments sodium et fluor. Dans les bains cryolithiques, l'aluminium et le fluor ont des coefficients de diffusion voisins; l'élément aluminium diffuse avec une vitesse plus grande que le laisseraient supposer l'existence de complexes volumineux AlF_6^{3-} et AlF_4^- et sa faible mobilité sous l'action d'un champ électrique.

Les mesures des coefficients d'autodiffusion du sodium et du fluor entreprises lors de travaux antérieurs ([1]) ont permis de préciser la nature possible des complexes et associations ioniques existant dans les mélanges de fluorures NaF-AlF_3. Nous avons complété ces mesures par l'étude de l'élément aluminium, troisième constituant de nos bains.

Pour cela nous avons utilisé le radiotraceur ^{26}Al. Ce radioisotope, de période $7,4.10^5$ ans, qui émet un rayonnement β^+ d'énergie 1,16 MeV, un rayonnement γ d'énergie 1,14, 1,83 et 2,97 MeV est obtenu avec un faible rendement à partir de la réaction ^{27}Al (p, pn) ^{26}Al. Les activités spécifiques disponibles sont toujours extrêmement basses, ce qui rend son utilisation délicate. Nous avons donc été amenés à exploiter nos résultats de manière différente, tout en reprenant le même dispositif expérimental ([1]).

Un capillaire de platine est rempli de sel inactif et plongé dans un bain marqué à l'aluminium 26. Il n'a cependant pas été possible de suivre la répartition de ^{26}Al en fonction de la distance dans le capillaire, car l'activité obtenue pour chaque élément de capillaire est trop faible pour être mesurée avec précision. Nous avons donc été amenés à utiliser la méthode dite du « capillaire intégré », c'est-à-dire que l'on mesure l'activité totale qui a pénétré dans le capillaire au bout d'un temps donné.

La pureté de ^{26}Al a été vérifiée en traçant son spectre d'énergie. Le comptage le plus efficace s'effectue sur le pic d'énergie 0,511 MeV, correspondant à l'annihilation des β^+, dans un compteur à scintillation. Les bains sont préparés à partir de fluorure de sodium « Prolabo », et de fluorure d'aluminium

purifié par sublimation selon la méthode de Rolin [2]. Le marquage des bains s'effectue par précipitation de ^{26}Al sous forme de cryolithe. On utilise des capillaires de platine de 1 mm de diamètre. La longueur des capillaires et la durée des expériences sont choisies de façon à ce que l'activité en bout du capillaire soit moins de 1 % de l'activité du mélange marqué. Il est alors possible de traiter le problème de diffusion comme la diffusion d'une source de concentration constante dans un cylindre de longueur infinie [3]. La solution de la loi de Fick pour ces conditions aux limites est alors la suivante [4] :

$$Q = 2 C_0 A \sqrt{\frac{Dt}{\pi}},$$

où Q est la quantité totale de matière ayant diffusé, C_0 l'activité du mélange actif supposée constante, A la section du tube capillaire, D le coefficient de diffusion, t la durée de la diffusion. La longueur des capillaires est de 4 cm environ et la durée de l'expérience 2 h; C_0, l'activité du bain actif est obtenue en remplissant directement un capillaire de bain actif dans les mêmes conditions que celles de l'expérience. Nous avons utilisé trois bains de compositions différentes : tout d'abord un mélange riche en NaF, de fraction molaire NaF 0,975-AlF_3 0,206 ; puis l'eutectique NaF-cryolithe, de fraction molaire NaF 0,865-AlF_3 0,135 ; enfin la cryolithe pure Na_3AlF_6.

Les résultats de nos expériences sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Fraction molaire de AlF_3	2,06	2,06	2,06	13,5	13,5	25	25
Température (°C)	1050	1049	1054	1041	1034	1052	1051
D_{Al} (10^5 cm²/s)	4,90	5,62	5,57	7,45	7,43	6,77	6,90

L'erreur sur ces coefficients de diffusion est due essentiellement à la mesure des activités :

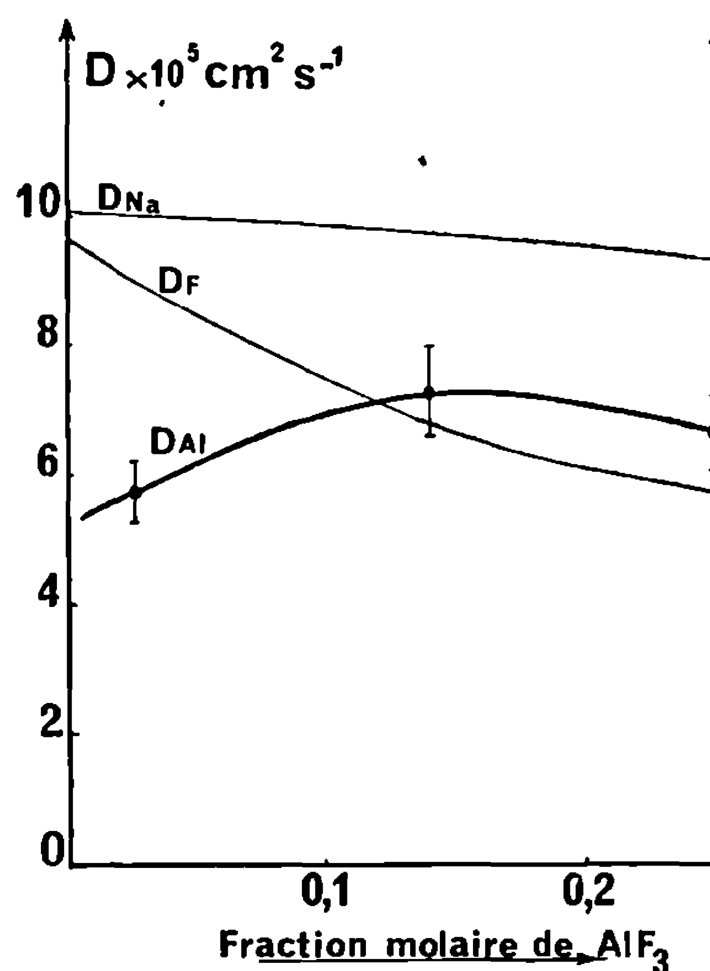
$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{2\Delta Q}{Q}.$$

Dans ces mesures de faible activité, l'erreur prépondérante provient des fluctuations statistiques du comptage. Les phénomènes d'autoabsorption sont en effet négligeables en rayonnement γ, la géométrie des échantillons étant, par ailleurs, toujours la même. D'autre part, on a tenu compte des phénomènes de dérive de l'appareil en utilisant un étalon de ^{26}Al. Le comptage d'un échantillon dure environ 4 h, ce qui correspond à une activité totale d'environ 20 000 coups. Ceci permet d'obtenir l'activité des échantillons avec une précision de $\pm$ 5 %, compte tenu du bruit de fond de l'appareil. La formule utilisée nous conduit à une précision de $\pm$ 10 % sur le coefficient de diffusion.

La figure représente à 1 050°C les variations du coefficient de diffusion de l'aluminium en fonction de la composition des bains. Nous avons également

reporté les courbes représentant les coefficients de diffusion du sodium et du fluor mesurés lors des travaux précédents ([4]).

Ces courbes indiquent un comportement différent de l'aluminium et du fluor, pour les bains riches en NaF. Dans ces milieux, l'aluminium diffuse environ deux fois moins vite que les deux autres éléments. Au fur et à mesure que le mélange est enrichi en fluorure d'aluminium on observe un



Coefficients de diffusion de ^{26}Al, ^{22}Na et ^{18}F
dans les bains de fluorures de sodium et d'aluminium.

accroissement appréciable du coefficient de diffusion de l'aluminium. Dans ce même intervalle le coefficient de diffusion du fluor diminue de façon sensible. Pour des compositions voisines du mélange eutectique, les deux coefficients de diffusion deviennent sensiblement égaux. A la précision des mesures près, il semble que pour des mélanges plus riches en AlF_3, ces deux coefficients de diffusion restent voisins.

La faible valeur du coefficient de diffusion de l'aluminium dans les bains riches en fluorure de sodium, doit être attribuée à la formation de complexes fluorés du type classique AlF_6^{3-}. Dans ce domaine la valeur plus élevée de D_F est due à l'excès de NaF, où les ions F^- peuvent être, soit libres, soit sous forme d'associations de petites dimensions. L'augmentation du coefficient de diffusion, lorsque le mélange s'enrichit en fluorure d'aluminium, peut être la conséquence de la dissociation du complexe AlF_6^{3-} suivant la transformation classique [([5]), ([6]), ([7])] : $AlF_6^{3-} \rightleftharpoons AlF_4^- + 2F^-$. Il faut cependant noter que la seule présence d'associations AlF_4^- et AlF_6^{3-} ne suffit pas à rendre compte des résultats obtenus, car suivant le schéma

précédent, l'aluminium devrait diffuser moins rapidement que le fluor, puisque l'élément aluminium se trouve toujours engagé dans des groupements volumineux, le fluor pouvant exister à l'état libre. Ceci est vrai dans le cas des bains riches en NaF, mais n'est plus vérifié pour les compositions voisines de la cryolithe. Le résultat peut s'interpréter comme la conséquence de deux effets, l'apparition de complexes peu fluorés de l'aluminium, tels que AlF_3, AlF_2^+ et la formation sous l'action d'attractions électrostatiques d'associations du type Na_2F^+ ou NaF. D'après ces hypothèses nous admettons donc, en plus de complexes AlF_6^{3-}, AlF_4^-, la présence d'associations neutres ou positives, dont l'existence est d'ailleurs nécessaire pour expliquer la très faible participation du fluor et de l'aluminium au transport du courant, lors de l'électrolyse de ces bains ([8]).

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) D. Harari, F. Lantelme et M. Chemla, *J. Chim. Phys.*, 1969, p. 1286.
(2) M. Rolin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 267.
(3) J. O. M. Bockris et J. M. Hooper, *Discuss. Faraday Soc.*, 32, 1961, p. 219.
(4) Crank, *Mathematics of diffusion*, Oxford University Press, 1957, p. 18 et 31.
(5) K. Grjotheim, *Contribution to the theory of aluminium electrolysis* (*Thèse*, Trondheim, 1956).
(6) M. Rolin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 677.
(7) W. B. Frank et L. M. Foster, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 997.
(8) W. B. Frank et L. M. Foster, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1531.

*(Laboratoire d'Électrochimie,
Faculté des Sciences de Paris,
9, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Produits d'insertion ternaires graphite-métal alcalin-diméthoxyéthane. Étude radiocristallographique.* Note (*) de MM. **Co-Minh-Duc**, **Michel Rose** et **Jean-Pierre Pascault**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude structurale des composés d'insertion ternaires montre que ces produits peuvent être considérés comme biphasés. Les valeurs des distances d_{001} suivant l'axe $\vec{c}$ permettent de déterminer les rayons des ions solvatés et la coordinence de l'ion métallique. Ceux-ci sont identiques quel que soit l'alcalin inséré.

L'insertion des métaux alcalins par action directe de la vapeur métallique sur le graphite conduit à des composés binaires abondamment décrits dans la littérature [(1), (2), (3)]. Un autre procédé d'insertion consiste à faire réagir une solution, type naphtalène-métal alcalin, sur le graphite. Le naphtalène cède son métal au graphite, mais dans ce cas nous avons des composés ternaires graphite-métal alcalin-solvant [(4), (5)].

Notre choix s'est porté sur le diméthoxyéthane (DME) car sa constante diélectrique est très voisine de celle du tétrahydrofuranne (THF).

Pour l'étude structurale des composés ternaires graphite-métal alcalin-DME, nous utilisons du graphite de Madagascar moulu et tamisé.

Afin de mettre en évidence la présence de molécules organiques, les produits d'insertion ont été pyrolysés à 400°C en vase clos sous vide, les vapeurs étant condensées dans un tube. La quantité recueillie est ensuite déterminée par pesée et un prélèvement de 0,5 µl a été analysé par chromatographie en phase gazeuse. De même que pour les insertions réalisées dans le THF (6), cette analyse prouve que ces vapeurs sont constituées essentiellement de DME et une petite quantité de naphtalène.

Les distances d_{001} obtenues à partir des diagrammes Debye-Scherrer peuvent s'interpréter facilement si l'on observe que les espèces insérées sont les ions solvatés. L'épaisseur de la molécule de DME est de 3,85 Å environ alors qu'une disposition de deux molécules de DME en tétraèdre autour d'un ion métallique conduit à un ion solvaté dont le diamètre d'encombrement est de 8,50 Å.

Ainsi nous vérifions que :

1° la valeur d_1 de la phase 1 correspondant à une valeur d_{001} d'une insertion dans laquelle les ions complexes ont une structure plane disposée parallèlement aux plans graphitiques. L'équidistance observée de 7,16 Å correspond avec une excellente précision à la somme de l'épaisseur de la molécule de DME (3,85 Å) et de l'épaisseur de la couche graphitique

$$d_1 = 3,85 + 3,35 = 7,20 \text{ Å} \quad (7,16 \text{ Å observé});$$

2° la valeur d_2 de la phase 2 correspond à une valeur d_{001} d'une insertion dans laquelle les ions complexes ont une structure tétraédrique. La distance

interréticulaire est alors donnée par la somme du diamètre de l'ion solvaté (8,50 Å) et de l'épaisseur de la couche graphitique

$$d_2 = 8{,}50 + 3{,}35 = 11{,}85 \text{ Å} \quad (11{,}86 \text{ Å observé})$$

(*voir* tableau).

Nous constatons aussi que les distances d_{001} sont identiques dans tous les composés quel que soit le cation alcalin. Les dimensions de l'ion solvaté sont donc indépendantes du rayon de ce cation et sont uniquement déterminées par les dimensions de la molécule de DME.

TABLEAU.

Métal inséré.	Formule des composés ternaires (*).	Nombre de phases.	Périodes I (Å).	d_{001} (Å).
Li.......	$C_{34}Li\ DME_{3,2}$	2	$I_1 = 7{,}16 \pm 0{,}2$ $I_2 = 11{,}45 \pm 0{,}4$	$d_1 = 7{,}16 \pm 0{,}2$ $d_2 = 11{,}45 \pm 0{,}4$
Na.......	$C_{33}Na\ DME_{2,3}$	2	$I_1 = 7{,}11 \pm 0{,}2$ $I_2 = 11{,}62 \pm 0{,}3$	$d_1 = 7{,}11 \pm 0{,}2$ $d_2 = 11{,}62 \pm 0{,}3$
K........	$C_{32}K\ DME_{2,5}$	2	$I_1 = 7{,}35 \pm 0{,}1$ $I_2 = 11{,}86 \pm 0{,}1$	$d_1 = 7{,}35 \pm 0{,}1$ $d_2 = 11{,}86 \pm 0{,}1$

(*) Le nombre d'atomes de carbone est donné avec une précision de ± 2, le nombre de molécules de DME avec une précision de ± 0,4.

Avec cette interprétation il n'est pas nécessaire de recourir à l'hypothèse des stades d'insertion (un plan sur deux occupé par exemple) pour expliquer la nature des différentes phases observées, et nous admettons que nos composés sont tous de stade 1. Dans le cadre des insertions opérées dans le THF, Nominé a observé la persistance dans ses produits d'une phase graphite non inséré. De notre côté, nous n'avons pu mettre en évidence une telle phase, il semble que, dans le cas du DME, l'insertion soit totale et ceci s'explique par le grand pouvoir ionisant du DME qui est dû plus à sa structure qu'à sa forte constante diélectrique [7].

(*) Séance du 9 février 1970.

[1] A. Hérold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999.
[2] M. Babouin, D. Guérard et A. Hérold, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 557.
[3] R. Juza et V. Wehle, *Naturwiss.*, 52, n° 20, 1965, p. 560.
[4] C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain et J. Golé, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503; C. Stein, J. Golé et L. Bonnetain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3166.
[5] M. Nominé et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2084; M. Nominé, *Thèse*, Grenoble, 1967.
[6] M. Rose, M. Prost et J. Golé, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 616.
[7] H. E. Zaugg, B. W. Horrow et S. Borgwardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2815.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation thermique de l'absorption ultrasonore de solutions macromoléculaires.* Note (*) de Mme **Odile Fünfschilling**, MM. **Pierre Lemaréchal** et **Roger Cerf**, présentée par M. René Lucas.

Deux relaxations sont observées entre 1,6 et 100 MHz pour un polyméthacrylate de méthyle, un polystyrène et une polyvinylpyridine. La variation du temps de relaxation avec la température est beaucoup plus faible que celle trouvée par d'autres auteurs.

Nous avons étudié l'absorption ultrasonore de solutions d'un polyméthacrylate de méthyle (PMM) dans le benzène, d'une poly-2-vinylpyridine (PVP) dans le dioxanne et d'un polystyrène (PS) dans le toluène à diverses températures. Les caractéristiques du PMM sont données dans le tableau ci-dessous. M_w et M_n désignent la masse moléculaire moyenne, respectivement en poids et en nombre. Les colonnes *s*, *h* et *i* donnent respectivement les pourcentages des séquences syndiotactiques, hétérotactiques et isotactiques. La PVP était atactique, non fractionnée, de masse moléculaire moyenne $M_w = 280\,000$. Le PS était atactique, fractionné, de masse $M_w = 130\,000$.

	M_w.	$\frac{M_w}{M_N}$.	*s* %.	*h* %.	*i* %.
PMM.....	31.10^3	1,5	78	18	4

Les mesures d'absorption ultrasonore ont été effectuées à l'aide d'un interféromètre à deux transducteurs entre 1,6 et 15 MHz, et à l'aide de dispositifs à impulsion entre 15 et 100 MHz. La figure montre les résultats des mesures pour une solution de PMM à 4.10^{-2} g.cm^{-3} à 7°C, et pour une solution de PS à la même concentration à 25°C. On a porté en fonction du logarithme de la fréquence N le rapport α/N^2, où α désigne l'absorption pour l'amplitude de l'onde. Les résultats ne sont pas compatibles avec une relaxation unique, et l'on est conduit à conclure à l'existence de deux phénomènes de relaxation dans le domaine de fréquence exploré. Toutes les solutions étudiées ont montré ce comportement.

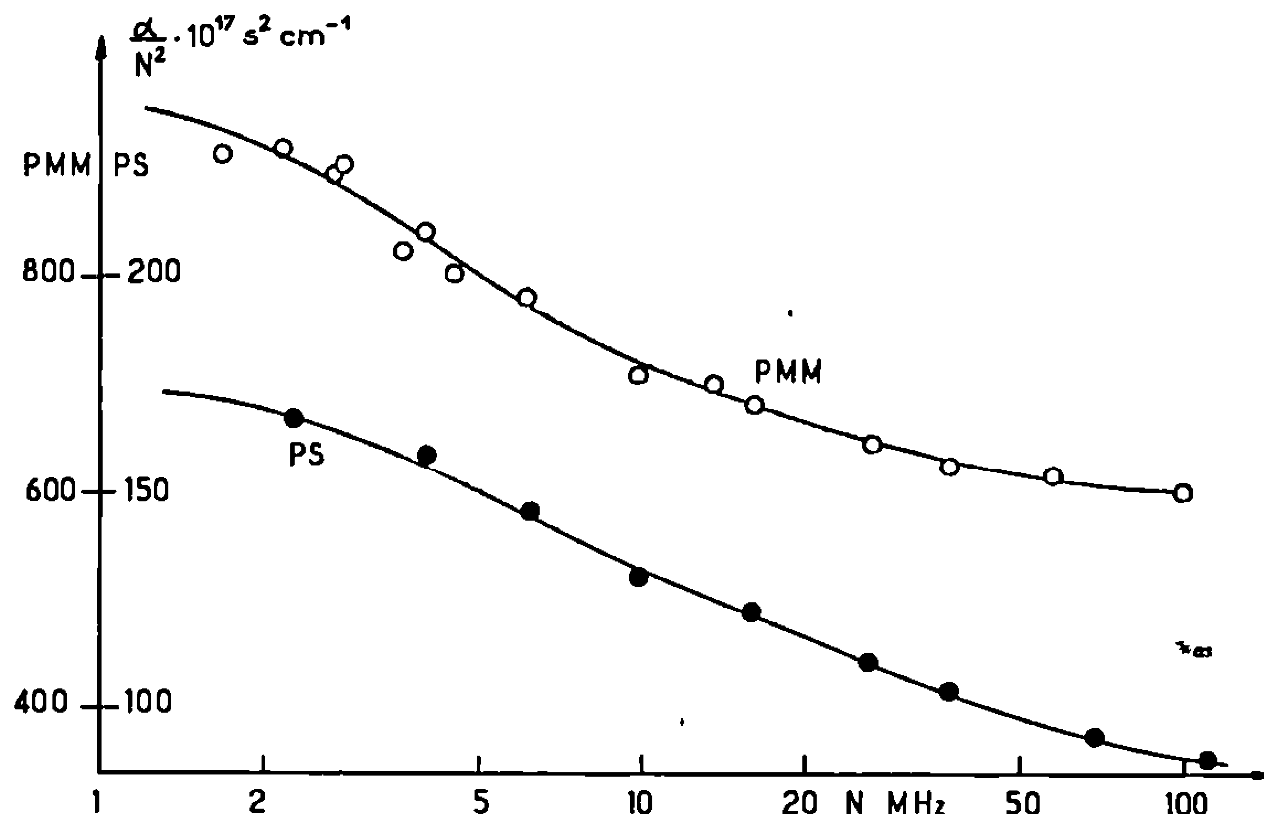
Les paramètres caractérisant les deux relaxations (amplitude et fréquence de relaxation), ont été déterminés en ajustant à chacune des courbes expérimentales une courbe calculée résultant de la superposition de deux relaxations.

Les mesures effectuées sur le PMM à 7°C aux concentrations 10.10^{-2}, 4.10^{-2} et $1,5.10^{-2}$ g.cm^{-3} ont montré que les fréquences de relaxation dépendent peu de la concentration. Nous avons par conséquent effectué l'étude en fonction de la température à une seule concentration, de 4.10^{-2} g.cm^{-3} pour le PMM et 3.10^{-2} g.cm^{-3} pour la PVP. Le tableau

suivant donne les deux fréquences de relaxation N_r en mégahertz, respectivement pour le PMM et la PVP, aux diverses températures.

	PMM.				PVP.			
T°C...	7.	20.	30.	40.	15.	25.	35.	45.
N_r.....	3,8	4,5	4,5	5	1,8	2,2	3	4
	25	25	20	25	20	20	20	20

Bien que les fréquences de relaxation soient entachées d'une incertitude pouvant atteindre 30 %, il résulte du tableau ci-dessus que l'influence de la température sur les fréquences de relaxation N_r est très faible. Elle est inférieure à celle observée par Nomura, Kato et Miyahara [1] pour des



solutions dans le toluène d'un PMM de masse moléculaire 10^6. Entre 3 et 60 MHz ces auteurs n'observent qu'une seule relaxation, et donnent une fréquence N_r variant de 2,8 à 8 MHz entre — 10 et 30°C. Antérieurement Bauer et Hässler [2] avaient également conclu à l'existence d'une relaxation unique pour le polystyrène entre 1 et 25 MHz, et avaient trouvé dans le tétrachlorure de carbone une variation de la fréquence de relaxation N_r de 2,3 à 17,7 MHz entre 3 et 60°C.

Nous avons d'ailleurs constaté que l'on est conduit à des estimations très différentes de la fréquence de relaxation, selon que les mesures sont effectuées dans un domaine plus ou moins étendu de fréquence. Il est possible que la faible variation thermique de N_r, observée ici, résulte de l'extension du domaine de fréquence exploré, laquelle conduit à considérer une deuxième relaxation.

Le tableau suivant donne la variation $\Delta(\alpha/N^2)/c$ entre les basses et les hautes fréquences du rapport $(\alpha/N^2)/c$, où c est la concentration de la solution en g.cm^{-3}. Les deux dernières lignes du tableau donnent les valeurs de $\Delta(\alpha/N^2)/c$ respectivement pour la première et la deuxième relaxation.

Il a été vérifié que le rapport $\Delta(\alpha/N^2)/c$ est indépendant de la concentration c pour le PMM, lorsque c est comprise entre $1,5.10^{-2}$ et 10.10^{-2} g.cm^{-3}. Les autres polymères ont fourni à cet égard des résultats analogues.

	PMM.				PVP.			
T°C	7.	20.	30.	40.	15.	25.	35.	45.
$\frac{\Delta\left(\frac{\alpha}{N^2}\right)}{c}$ (10^{15} g^{-1}.cm^2.s^2)	70	42	37	31	300	160	58	20
	26	22	12	5	23	25	27	28

Il apparaîtra qu'il n'est pas possible d'expliquer les mesures à l'aide du modèle à barrières enthalpiques à deux niveaux considéré par Bauer et Hässler. Des modèles différents plus compatibles avec l'ensemble des résultats seront présentés.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) H. Nomura, S. Kato et Y. Miyahara, *Nippon Kagaku Zasshi*, 90, 1969, p. 250-254.
(2) H. J. Bauer et H. Hässler, 6e *Congrès international d'Acoustique*, Tokyo, 1968, J, p. 69-72.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, rue Boussingault,
67-Strasbourg, Bas-Rhin
et *Laboratoire d'Acoustique moléculaire,*
Équipe de Recherches associée du C.N.R.S.,
3, rue de l'Université,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Oxydation du carbone vitreux à hautes températures.*

Note (*) de MM. **Michel Otterbein**, **Édouard Brousse**, **Lucien Bonnetain** et **Bernard Lespinasse**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'oxydation du carbone vitreux a été étudiée entre 600 et 1 300°C sous des pressions d'oxygène voisines de 10^{-2} Torr. Comme pour d'autres formes de carbone, la vitesse de réaction passe, aux environs de 1 100°C, par un maximum qui a déjà été interprété en faisant intervenir une cicatrisation thermique des centres actifs. Cette hypothèse est confirmée par la décroissance de la vitesse initiale de combustion lorsque la température de dégazage sous vide est supérieure à 1 000°C. Une diminution de la surface B. E. T. a été observée au cours des oxydations effectuées à hautes températures.

A la suite d'une première étude aux températures moyennes [1], c'est-à-dire entre 500 et 600°C, il était intéressant d'examiner le comportement d'un carbone vitreux entre 600 et 1 300°C.

L'étude a été conduite sous des pressions d'oxygène voisines de 10^{-2} Torr; l'appareillage et le mode opératoire ont été décrits antérieurement [[2], [4]].

L'échantillon (dimensions : 12 × 6 × 2 mm; surface externe : 2 cm^2; masse initiale : 0,212 g) a été découpé dans une plaque recuite à 2 500°C (fournie par la Société Le Carbone Lorraine); sa surface spécifique B. E. T. mesurée par adsorption de krypton à 77°K est de 650 $cm^2.g^{-1}$.

Cet échantillon brut est soumis à des combustions préliminaires à 620°C sous 7.10^{-2} Torr, séparées par des désorptions sous vide à 950°C, jusqu'à un taux d'usure de 0,5%; la surface B. E. T. atteint alors 800 $cm^2.g^{-1}$. La vitesse stationnaire d'oxydation, reproductible dès consommation de 0,1% de la masse initiale, est égale à 0,15 microg.C.mn^{-1} (point I, *fig.* 1 b) en bon accord avec des résultats antérieurs [1].

Les expériences de combustion sont ensuite effectuées sous 6.10^{-3} puis 7.10^{-2} Torr; les courbes *a* et *b* de la figure 1 sur lesquelles les points expérimentaux sont numérotés dans l'ordre chronologique donnent, en fonction de l'inverse de la température absolue, le logarithme décimal de la vitesse stationnaire d'oxydation. Elles montrent que la vitesse de combustion passe par un maximum au voisinage de 1 100°C. Cette évolution ne peut être imputée à une diminution de l'étendue de la surface de l'échantillon; en effet, à la suite de l'expérience n° 8, la surface a été trouvée inchangée, résultat confirmé par la reproductibilité satisfaisante de la vitesse à 620°C (points 1 et 9, *fig.* 1 *a*).

Ce maximum de la vitesse de combustion a déjà été mis en évidence, dans des conditions expérimentales différentes, avec d'autres variétés de

carbone [(3), (5), (7), (8)]. Duval (7) l'explique par une variation de la réactivité de la surface due à une cicatrisation thermique. En vue de vérifier cette hypothèse, nous avons examiné l'influence de désorptions sous vide à des températures très élevées sur la vitesse ultérieure de combustion. Il a été établi, dans le cas de l'oxydation sous basses pressions, qu'après

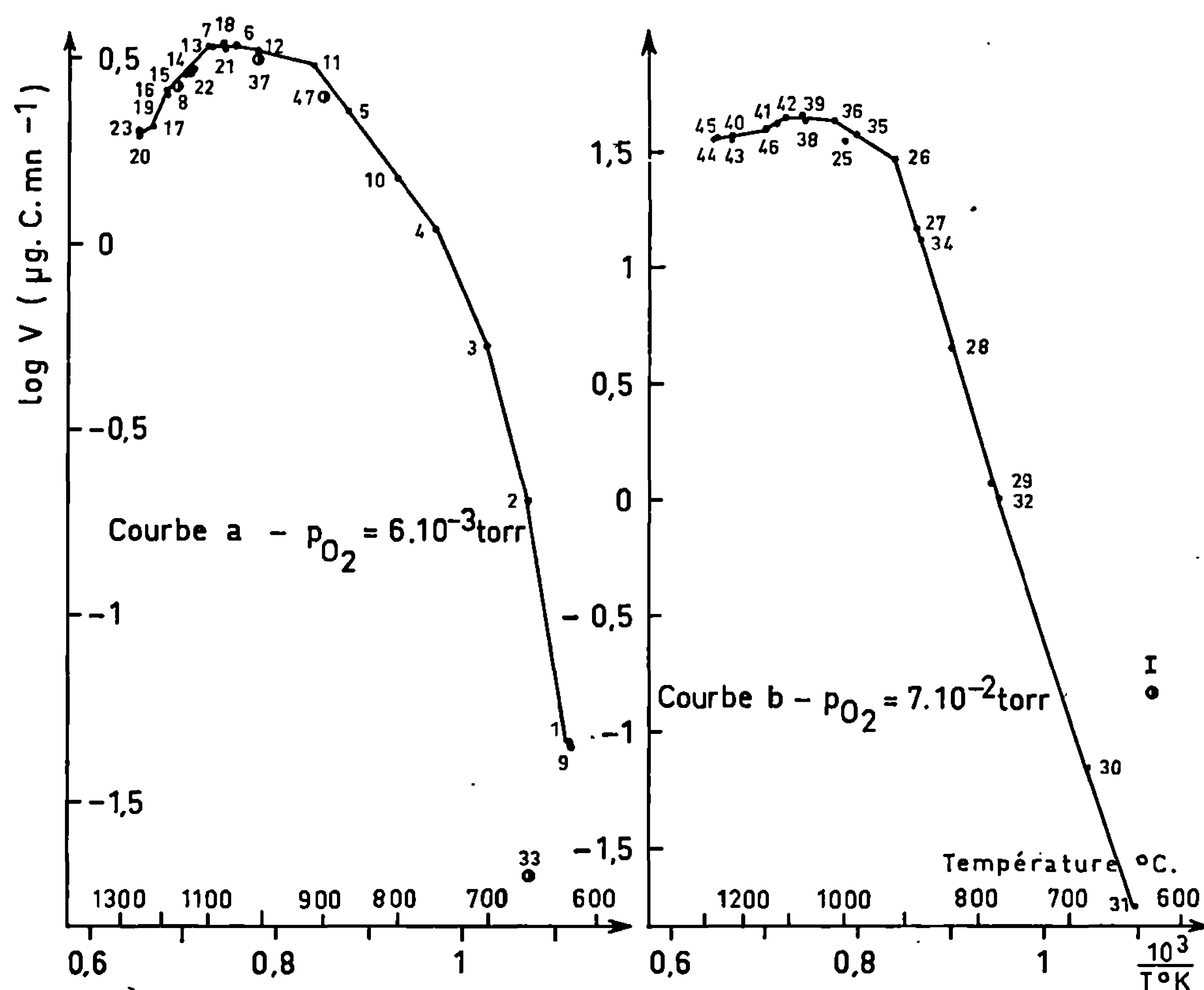


Fig. 1.

Vitesse de réaction d'un carbone vitreux avec l'oxygène moléculaire en fonction de la température.

désorption sous vide des oxydes de surface, la vitesse de réaction du carbone est momentanément exaltée [(2), (6)]. Cette exaltation qui croît en fonction de la quantité d'oxydes de surface volatilisée, devrait devenir constante, au-dessus de 950°C, si aucun autre phénomène n'intervenait car ils sont pratiquement décomposés en totalité à cette température. Plusieurs séries d'expériences de combustion à 700°C sous 10^{-2} Torr ont donc été effectuées en alternance avec des désorptions sous vide de 2 h. à des températures comprises entre 920 et 1 220°C. Le rapport de la vitesse

initiale — il s'agit ici de la vitesse moyenne mesurée pendant les 12 mn qui suivent la désorption — à la vitesse d'oxydation stationnaire n'est pas constant en fonction de la température de désorption, mais accuse une nette diminution au-dessus de 1 000°C (*fig.* 2). Cette évolution confirme que les centres actifs, formés sur le carbone à la suite du départ des oxydes de surface, disparaissent par réarrangement de certains atomes superficiels; un réarrangement thermique semblable entraîne la décroissance de l'oxy-réactivité au-delà de 1 100°C.

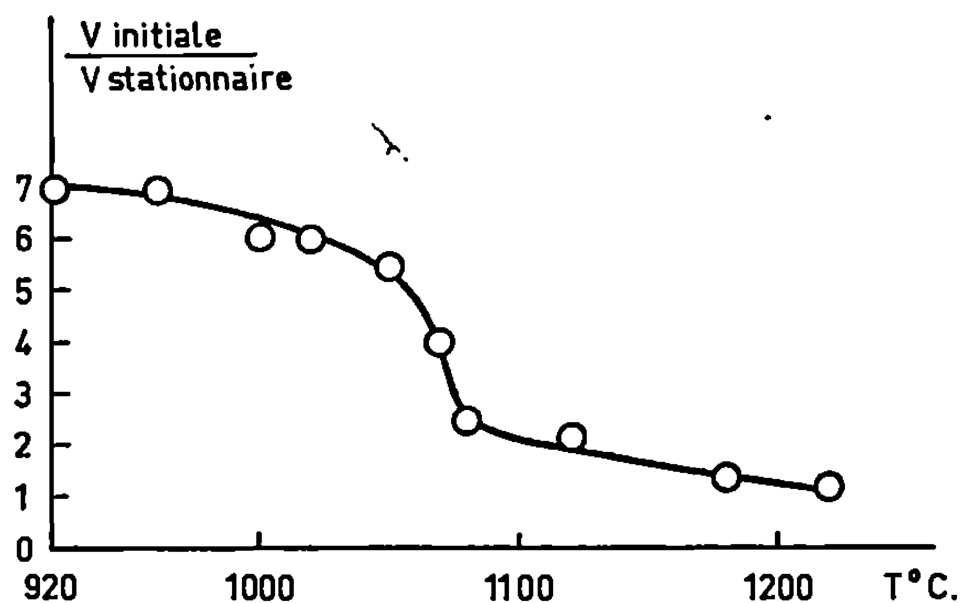


Fig. 2.

Influence de la température de désorption sur le rapport de la vitesse initiale à la vitesse d'oxydation stationnaire.

La surface B. E. T. mesurée de nouveau au cours des expériences sous 7.10^{-2} Torr (après consommation de 7,4% de la masse initiale) est voisine de 150 $cm^2.g^{-1}$. Quelques combustions ont alors été reprises sous 6.10^{-3} Torr. A hautes températures, la vitesse d'oxydation reste inchangée (points 37 et 47, *fig.* 1 *a*), la réaction étant localisée au voisinage de la surface externe; par contre, aux basses températures, la vitesse s'avère environ dix fois plus faible qu'auparavant (points 33 et 2, *fig.* 1 *a*; également sous 7.10^{-2} points 31 et I, *fig.* 1 *b*). Cette diminution de la surface B. E. T. s'explique en partie par l'usure de l'échantillon à hautes températures; en effet, les oxydations effectuées au-dessous de 900°C développent la porosité dans une couche périphérique qui se trouve éliminée progressivement à hautes températures puisque la corrosion est alors limitée à la surface externe. Cependant les traitements sévères — oxydations à des températures supérieures à 1 200°C — auxquels est soumis le matériau pourraient également intervenir en provoquant un resserrement de la matière autour des micropores par suite de modifications dans les tensions internes.

Récemment ([9]), la diminution de la surface observée au cours d'oxydations prolongées à 600°C a été interprétée en invoquant la texture microporeuse très particulière du carbone vitreux.

(*) Séance du 9 février 1970.
([1]) M. Otterbein et L. Bonnetain, *Carbon*, 6, 1968, p. 877.
([2]) L. Bonnetain, *Thèse*, Nancy, 1958; *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 266.
([3]) J. Nagle, R. F. Strickland-Constable, *Proc. Fifth. Conf. on Carbon*, I, Pergamon Press, 1962, p. 154.
([4]) M. Otterbein, *Thèse*, Lyon, 1966.
([5]) T. Evans et C. Phaal, *Proc. Fifth Conf. on Carbon*, I, Pergamon Press, 1962, p. 147.
([6]) L. Bonnetain et G. Hoynant, *Les Carbones*, 2, Masson, Paris, 1965, p. 685.
([7]) X. Duval, *Thèse*, Nancy, 1954; *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 903.
([8]) L. Meyer, *Z. Phys. Chim.*, B 17, 1932, p. 385.
([9]) E. Girard et H. Guérin, *Bull Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3982.

(L. B. : *École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, LERCEM, Laboratoire associé au C. N. R. S., 39-41, boulevard Gambetta, 38-Grenoble, Isère;*

M. O., É. B., B. L. : *Laboratoire de Génie chimique, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déplacements chimiques du ^{13}C en résonance magnétique nucléaire dans la série du thiazole.* Note (*) de MM. **Émile-Jean Vincent**, **Roger Phan-Tan-Luu** et **Jacques Metzger**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les déplacements chimiques du ^{13}C, en richesse naturelle, du thiazole, méthyl-2 thiazole, méthyl-4 thiazole, diméthyl-2.4 thiazole et diméthyl-4.5 thiazole ont été mesurés. Leurs attributions ont pu être faites sans ambiguïté à partir des spectres protoniques. Les constantes de couplage $J^{13}C$—H ont été mesurées.

Poursuivant nos études en résonance magnétique nucléaire du cycle thiazolique et en particulier celles qui impliquent la présence de ^{13}C en richesse naturelle dans les molécules [([1]), ([2])] nous avons mesuré les déplacements chimiques de cet isotope pour les molécules suivantes : thiazole, méthyl-2 thiazole, méthyl-4 thiazole, diméthyl-2.4 thiazole et diméthyl-4.5 thiazole (numérotage du cycle : S = 1, N = 3).

Tableau I.

Déplacements chimiques du ^{13}C pour les positions 2, 4 et 5 de divers composés thiazoliques (unité = 1 « p. p. m. » = 10^{-6} du champ appliqué).

	Positions.			
Composés.	2.	4.	5.	^{13}C des méthyles.
Thiazole	$40,2_9$	$50,0_4$	$73,9_8$	–
Méthyl-2 thiazole	$28,5_4$	$51,4_1$	$74,4_3$	$175,6_2$
Méthyl-4 thiazole	$40,6_0$	$39,5_0$	$79,3_9$	$176,4_0$
Diméthyl-2.4 thiazole	$29,2_0$	$41,0_0$	$80,6_0$	$175,0_5$; $176,8_7$
Diméthyl-4.5 thiazole	$44,4_0$	$43,5_0$	$67,1_5$	$179,2_0$; $182,9_0$

Les mesures ont été effectuées à 25,15 MHz sur appareil HA 100 « Varian ». Ces déplacements chimiques ont été mesurés avec comme référence le pic de résonance du ^{13}C d'un échantillon de CS_2, enrichi à environ 50 %, placé dans un capillaire intérieur et coaxial au tube de 8 mm contenant le produit.

Ces déplacements chimiques sont exprimés en millionièmes du champ appliqué (parties par million). Les mesures ont été réalisées, soit en spectre normal (non découplé) avec la technique d'accumulation d'information par passages successifs (16 passages); soit en spectre « découplé par bruit », c'est-à-dire avec irradiation de tous les protons de la molécule, ne faisant apparaître à ce moment-là qu'un pic par position de carbone; dans ce cas, un seul passage est suffisant.

TABLEAU II.

Constantes de couplage J ^{13}C-H (en hertz).

Composés.	Couplages. JC_2-H_2.	JC_4-H_4.	JC_5-H_5.
Thiazole	211,5	184,5	188,6
Méthyl-2 thiazole	–	184	188,5
Diméthyl-2.4 thiazole	211,5	–	185,5
Diméthyl-2.4 thiazole	–	–	188,0
Diméthyl-4.5 thiazole	212,0	–	–

TABLEAU III.

Constantes de couplage lointain J ^{13}C-H.

Composé.	^{13}C position.	Proton position.	Couplage (Hz).
Thiazole	2	4	15,1
	2	5	6,8
	4	2	7,3
	4	5	15,2
	5	2	Non observé
	5	4	15,8
Méthyl-4 thiazole	2	5	6,3
	4	Me_4	7,3
	5	Me_4	4,5
Diméthyl-2.4 thiazole	2	5	2,8
	4	5	2,1
	2	Me_2	7,9
	4	Me_4	6,1
	5	Me_4	5

L'attribution des déplacements chimiques a été réalisée par découplage partiel; cette technique est une variante du découplage par bruit : elle permet, en ajustant la fréquence moyenne d'irradiation sur le signal (ici celui de CH_3I), servant de référence pour l'asservissement champ-fréquence (« lock ») de découpler partiellement les protons de la molécule. Les couplages résiduels qui apparaissent sur le spectre sont proportionnels aux déplacements chimiques des protons par rapport au signal de CH_3I.

L'attribution des signaux nécessite donc la connaissance des déplacements chimiques des protons, ceux-ci ont été mesurés précédemment [(3), (4), (5)] et l'attribution des signaux de résonance du ^{13}C a donc été faite sans ambiguïté.

La précision des mesures des déplacements chimiques peut être appréciée à $\pm$ 0,5 Hz, soit $\pm 0{,}02 . 10^{-6}$.

Par ailleurs, nous avons pu mesurer les couplages J ^{13}C-H apparaissant dans les spectres ainsi établis.

CONCLUSION. — L'étude de la résonance du ^{13}C en richesse naturelle dans nos produits nous a permis de vérifier, tout d'abord, l'exactitude de nos mesures des couplages J ^{13}C-H réalisées en résonance magnétique protonique; de plus, ces mesures nous permettent de constater et de mesurer l'influence considérable des substituants alcoyle sur les déplacements chimiques des atomes de carbone porteurs de ces groupements, ce qui est un progrès notable par rapport à la résonance protonique pour laquelle les effets de telles substitutions étaient très faibles et bien souvent peu significatifs.

Nous poursuivons l'étude des corrélations entre ces déplacements chimiques et les grandeurs électroniques calculables (charges π et σ, en particulier).

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) E. J. VINCENT et J. METZGER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1964.
(2) E. J. VINCENT, R. PHAN-TAN-LUU et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3530.
(3) B. BAK, J. T. NIELSEN et J. RASTRUP-ANDERSEN, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 741.
(4) P. HAAKE et W. B. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 4044.
(5) R. PHAN-TAN-LUU, L. BOUSCASSE, E. J. VINCENT et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1149.

(*Laboratoire associé au C.N.R.S. n°* 126,
Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
13-*Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le coefficient réel de diffusion de l'hydrogène dans le fer pur*. Note (*) de M. **Jean-Louis Dillard**, présentée par M. Georges Chaudron.

A l'aide d'une analyse théorique des courbes de diffusion, nous avons pu éprouver la validité des valeurs expérimentales du coefficient de diffusion de l'hydrogène précédemment déterminées ([1]); nous avons trouvé

$$7.10^{-5}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1} \leqq D_{24^\circ\text{C}} \leqq 7,8.10^{-5}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

Au cours d'une Note précédente ([1]), nous avons déterminé le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer pur et nous avons montré que le coefficient réel ne peut être obtenu dans nos conditions expérimentales que pour des épaisseurs de membranes supérieures à 0,15 cm, nous avons trouvé

$$D_{24^\circ\text{C}} = 8.10^{-5}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

Par une méthode de détection sous vide W. Raczynski et S. Talbot-Besnard ([2]), ont obtenu aux épaisseurs supérieures à 0,2 cm :

$$D_{23^\circ\text{C}} = 7.10^{-5}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

Dans les deux cas les coefficients de diffusion sont déterminés d'après des courbes correspondant à une seconde polarisation cathodique de la membrane, précédée d'un dégazage. En effet, le calcul de D d'après les courbes de diffusion résultant d'une première polarisation ne présente aucune reproductibilité par suite d'une modification de la surface lors de cette première polarisation.

Pour déterminer le coefficient de diffusion, nous avons enregistré la vitesse de perméation P en fonction du temps : l'origine de la courbe est donnée par l'instant de mise en route de la polarisation cathodique.

Si nous appelons t_r le temps mis à atteindre 63 % du régime stationnaire (valeur qui est imposée par les coefficients de la formule suivante), on a

$$P t_r = 0,63\,P_\infty \qquad \text{et} \qquad D = \frac{e^2}{6 t_r},$$

e étant l'épaisseur des membranes.

Nous voyons que le calcul de D ne nécessite que l'utilisation d'un seul point dans le régime transitoire. Il convient donc de voir s'il existe une bonne concordance entre le régime transitoire théorique et le régime expérimental : en effet, l'intervention d'un phénomène superficiel en début

de la polarisation cathodique devrait entraîner un écart entre les deux régimes et une erreur dans la détermination de D.

Une analyse théorique mathématique des courbes $P = f(t)$ a été proposée ([3]). Connaissant la vitesse de perméation stationnaire P_∞, nous pouvons utiliser deux équations pour calculer P_t :

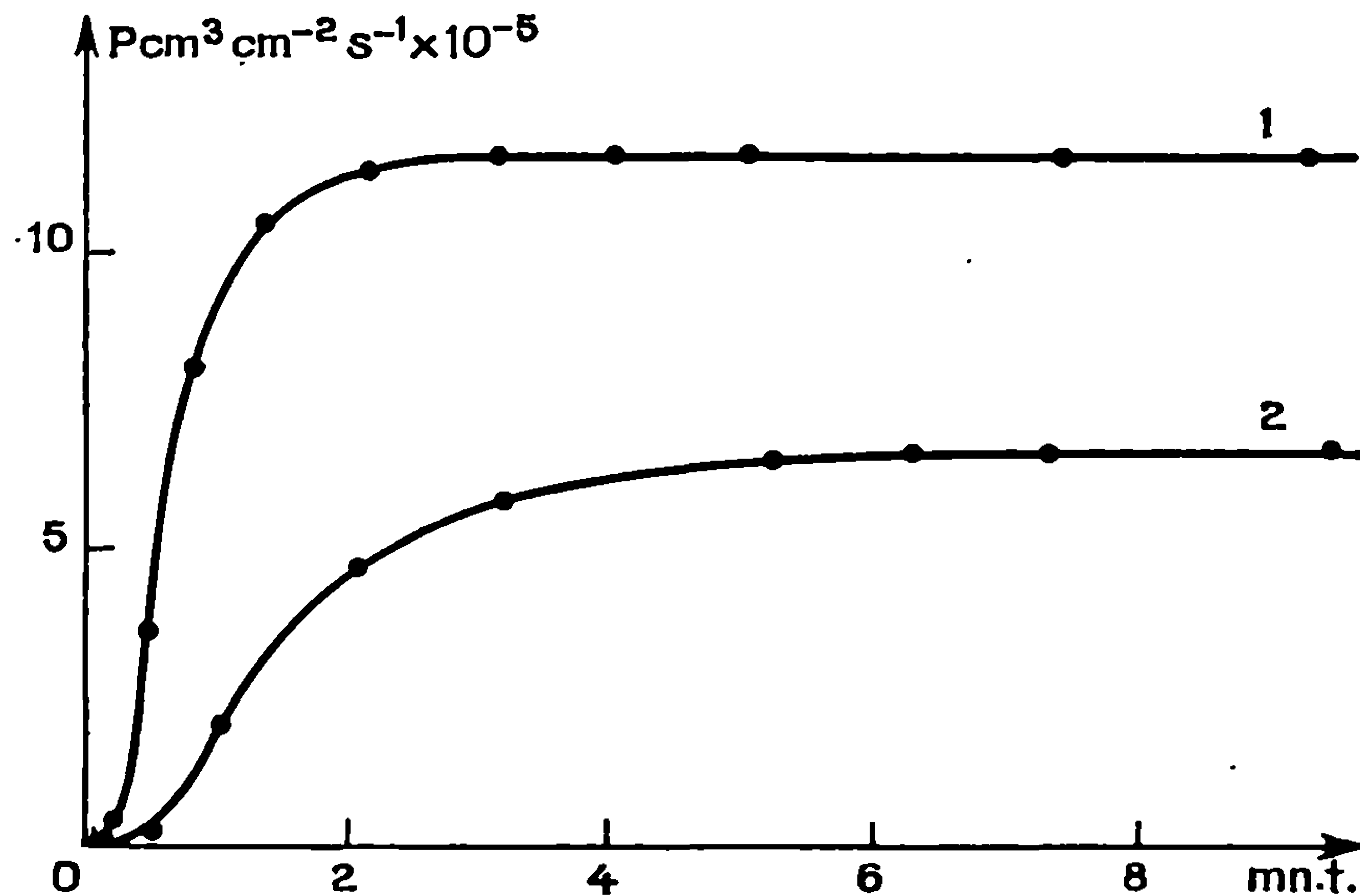


Fig. 1. — Comparaison entre les courbes expérimentales $P = f(t)$ et les points calculés d'après l'analyse mathématique.
(1) $e = 0{,}144$ cm; $D_{exp} = 7{,}5.10^{-5}$ cm^2.s^{-1};
(2) $e = 0{,}211$ cm; $D_{exp} = 7 \ .10^{-5}$ cm^2.s^{-1}.

— pour $0 \leqq P_t/P_\infty \leqq 0{,}965$, la solution est

$$\frac{P_t}{P_\infty} = \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \frac{e}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{1}{4t}\right);$$

— pour $0{,}965 \leqq P_t/P_\infty \leqq 1$, elle est

$$\frac{P_t}{P_\infty} = 1 - 2\exp(-\pi^2 t),$$

e, épaisseur des membranes;
D, coefficient réel de diffusion de l'hydrogène dans le fer;
t, temps.

Nous avons donc calculé les valeurs théoriques de P_t en supposant exactes les valeurs expérimentales de P_∞ et du coefficient de diffusion; nous avons constaté que les coefficients de diffusion expérimentaux compris entre 7 et $7{,}8.10^{-5}$ cm^2.s^{-1} donnent la meilleure concordance entre les courbes expérimentales $P = f(t)$ et les points calculés théoriquement. La figure 1 illustre ce fait pour deux membranes de fer de zone fondue d'épaisseurs différentes.

Ces résultats permettent de dire que le coefficient réel de diffusion $D_{24°C}$ est tel que

$$7.10^{-5}\ cm^2.s^{-1} \leq D_{24°C} \leq 7,8.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}.$$

Lorsque la valeur du coefficient de diffusion expérimental est située en dehors de ce domaine, la concordance entre les valeurs de P calculée

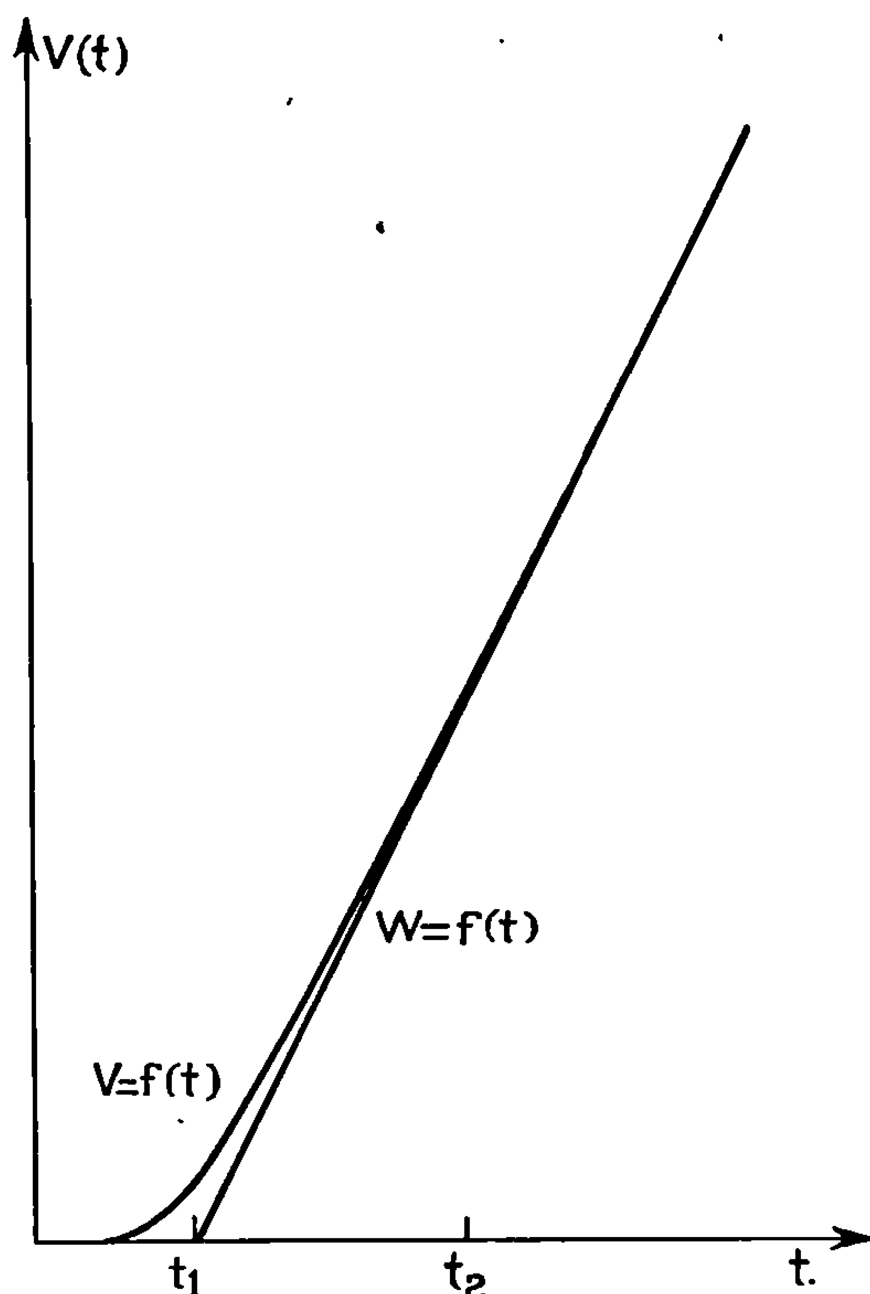


Fig. 2. — Courbe type $V = f(t)$ volume d'hydrogène dégagé sur la face de sortie en fonction du temps.

et les valeurs expérimentales n'est plus réalisée. L'examen microscopique des échantillons ne révélant pas de soufflures, les écarts constatés doivent provenir de l'interférence des mécanismes superficiels avec la diffusion dans le phénomène global de perméation [(1), (2), (4)].

Un autre procédé peut être mis en œuvre pour éprouver la validité des courbes expérimentales (5) : on trace la courbe $V = f(t)$ donnant le volume d'hydrogène dégagé sur la face de sortie de la membrane en fonction du temps et la droite asymptote de cette courbe pour les valeurs élevées de t, $W = f(t)$ (*fig.* 2).

La droite $W = f(t)$ coupe l'axe des temps au temps t_1 et on détermine le temps t_2 tel que

$$\frac{V(t_2) - W(t_2)}{W(t_2)} = 0,01.$$

La valeur théorique du rapport $t_1/(t_2 - t_1)$ est voisine de 0,6. Sur les courbes expérimentales donnant un coefficient de diffusion situé dans le domaine indiqué plus haut, nous avons pu constater que ce rapport varie de 0,58 à 0,65. On peut considérer que l'accord avec la théorie est satisfaisant car on obtient, lorsque des phénomènes superficiels entrent en jeu, un rapport supérieur à 1 ([5]).

Cette étude nous a permis de vérifier la validité de nos conditions expérimentales et d'approcher de façon plus précise la valeur réelle du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer pur.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

([1]) J. L. Dillard et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1173.
([2]) W. Raczynski et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1253.
([3]) J. Mc Breen, L. Nanis et W. Beck, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 1219.
([4]) R. Ash et R. M. Barrer, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 1197.
([5]) H. Veysseyre, P. Azou et P. Bastien, *Mém. scient. Metal.*, 61, 1964, p. 203.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Interprétation du durcissement structural à* 600°C *d'un alliage ferritique fer-chrome-silicium-titane.* Note (*) de MM. **Henri Michel** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons déjà montré (1) que le durcissement de revenu à 600°C des alliages Fe-Cr-Si-Ti trempés en structure ferritique homogène, est dû à la précipitation d'une phase de type Fe_3Si. L'évolution des propriétés mécaniques s'explique par l'interaction de ce précipité avec les dislocations : tant que les particules sphériques de précipité ont un diamètre inférieur à 60 Å environ, elles sont cisaillées; aux tailles supérieures, elles sont contournées par mécanisme d'Orowan (2).

Les essais de traction sont effectués soit sur des fils de 0,80 mm de diamètre soit sur des éprouvettes de 4 mm.

Les observations au microscope électronique ont été faites sur lames minces d'échantillons ayant subi, au préalable, un allongement perma-

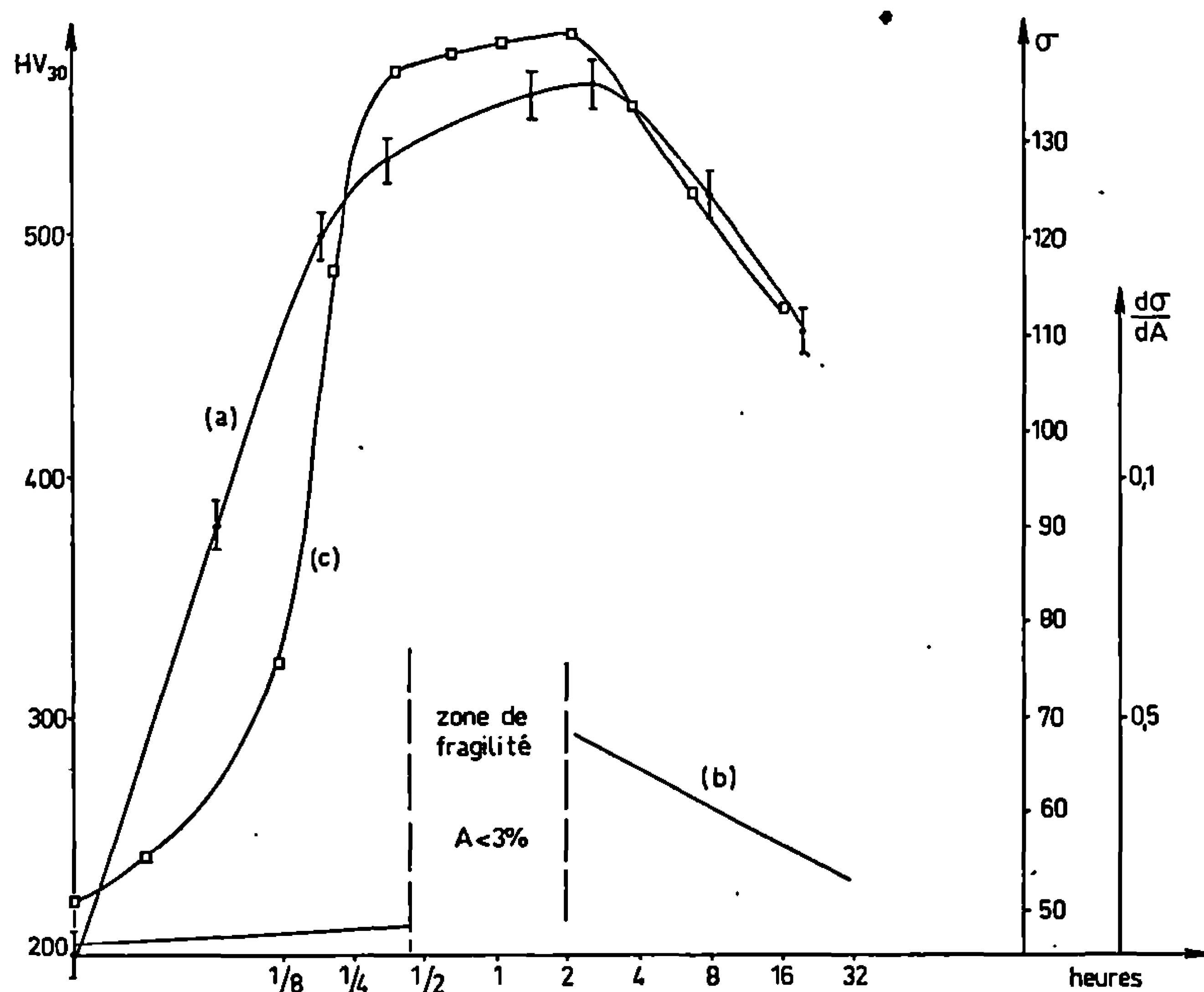


Fig. 1. — Variations, en fonction de la durée de vieillissement :
— de la limite élastique conventionnelle σ à 0,2 % (courbe *a*);
— du taux de consolidation $d\sigma/dA$ à 3 % d'allongement (courbe *b*);
— de la dureté Vickers (sous 30 kg de charge) (courbe *c*) d'un alliage trempé à 1050°C et vieilli à 600°C.

nent de 1 à 2 % permettant d'atteindre le début de la déformation plastique.

Les courbes (*a*) et (*b*) de la figure 1 représentent respectivement les variations après vieillissement à 600°C de la limite élastique conven-

tionnelle à 0,2 % et du taux de consolidation à 3 % d'allongement mesurés à la température ambiante. La courbe (*c*) donne les variations concomittantes de la dureté.

L'étude au microscope électronique montre qu'avant le maximum de la limite élastique les précipités ordonnés, de forme sphérique et isomorphes de Fe_3Si, sont cisaillés par les dislocations de surstructure de vecteur de Burgers $a/4$ [111] qui, dans une structure ordonnée de

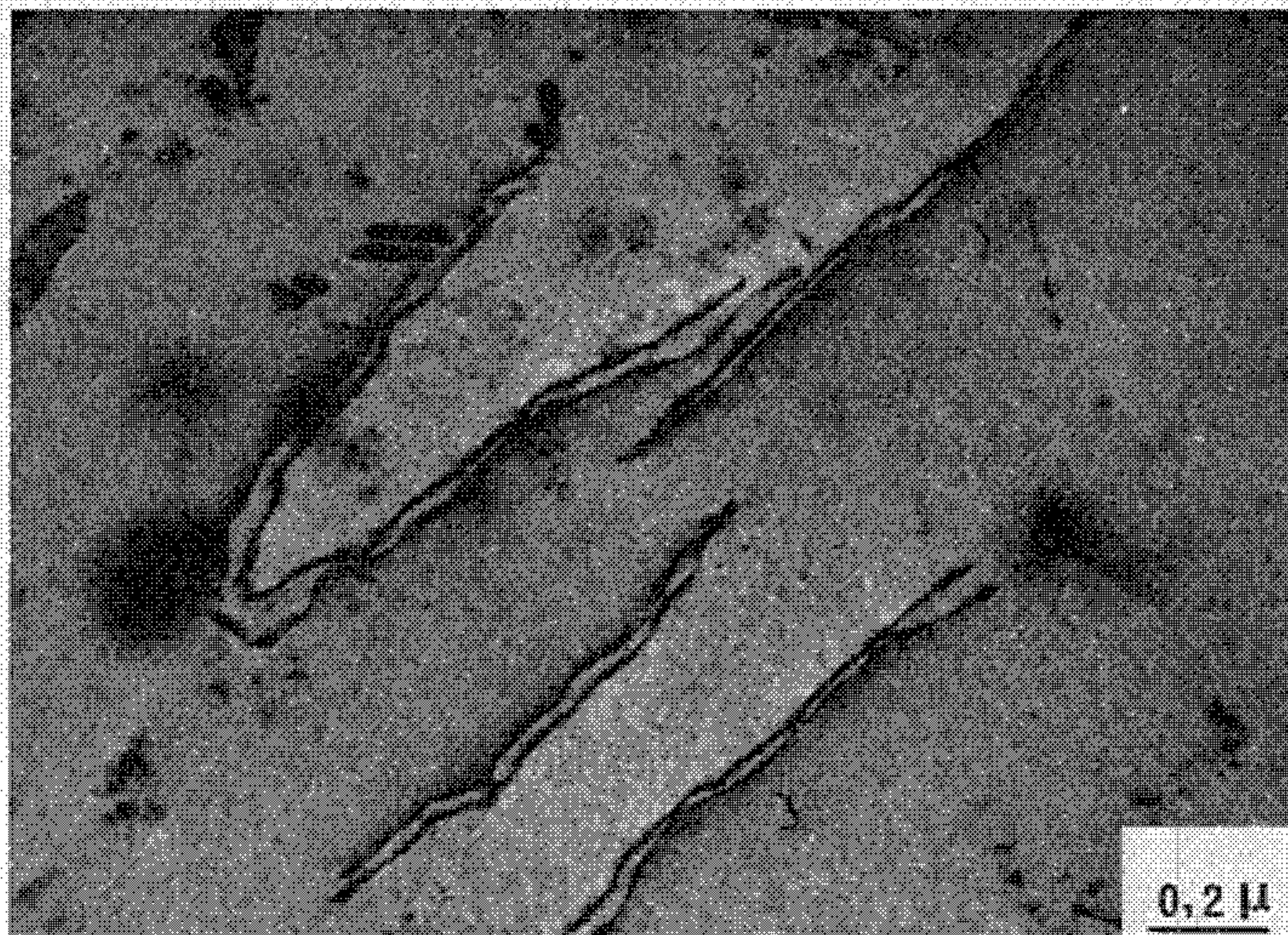


Fig. 2. — Alliage vieilli 20 mn à 600°C et déformé de 1 % : Présence de paires de dislocations de surstructure.

type $DO_3(Fe_3Si)$, se groupent en deux ou quatre partielles [3]. Le passage des deux premières dislocations laisse, dans le précipité, une paroi antiphase de faible énergie qui peut être annihilée par le passage des deux dernières partielles. Les paires de dislocations sont plus fréquentes que les doubles paires ce qui est lié à la faible énergie de la paroi laissée par le passage d'une seule paire (*fig.* 2).

D'autre part, l'écartement des partielles décroît lorsque la durée du revenu augmente, ce qui peut être dû soit à un accroissement de l'ordre à grande distance soit à un accroissement de taille des particules [4] soit encore à la superposition de ces deux phénomènes.

Lorsque le maximum de durcissement est atteint ou dépassé, les dislocations de surstructure sont de plus en plus rares et de nombreuses boucles de dislocations apparaissent. C'est, à notre avis, la preuve formelle de l'apparition d'un mécanisme de contournement des précipités du type

imaginé par Orowan [2]. Alors le diamètre des particules dépasse 60 Å (*fig.* 3).

Nous avons d'ailleurs observé directement ces phénomènes en faisant subir une déformation par traction à une lame mince au cours de son examen.

Lorsque les particules atteignent un diamètre de l'ordre de 500 Å le mécanisme de contournement devient particulièrement net. Les boucles

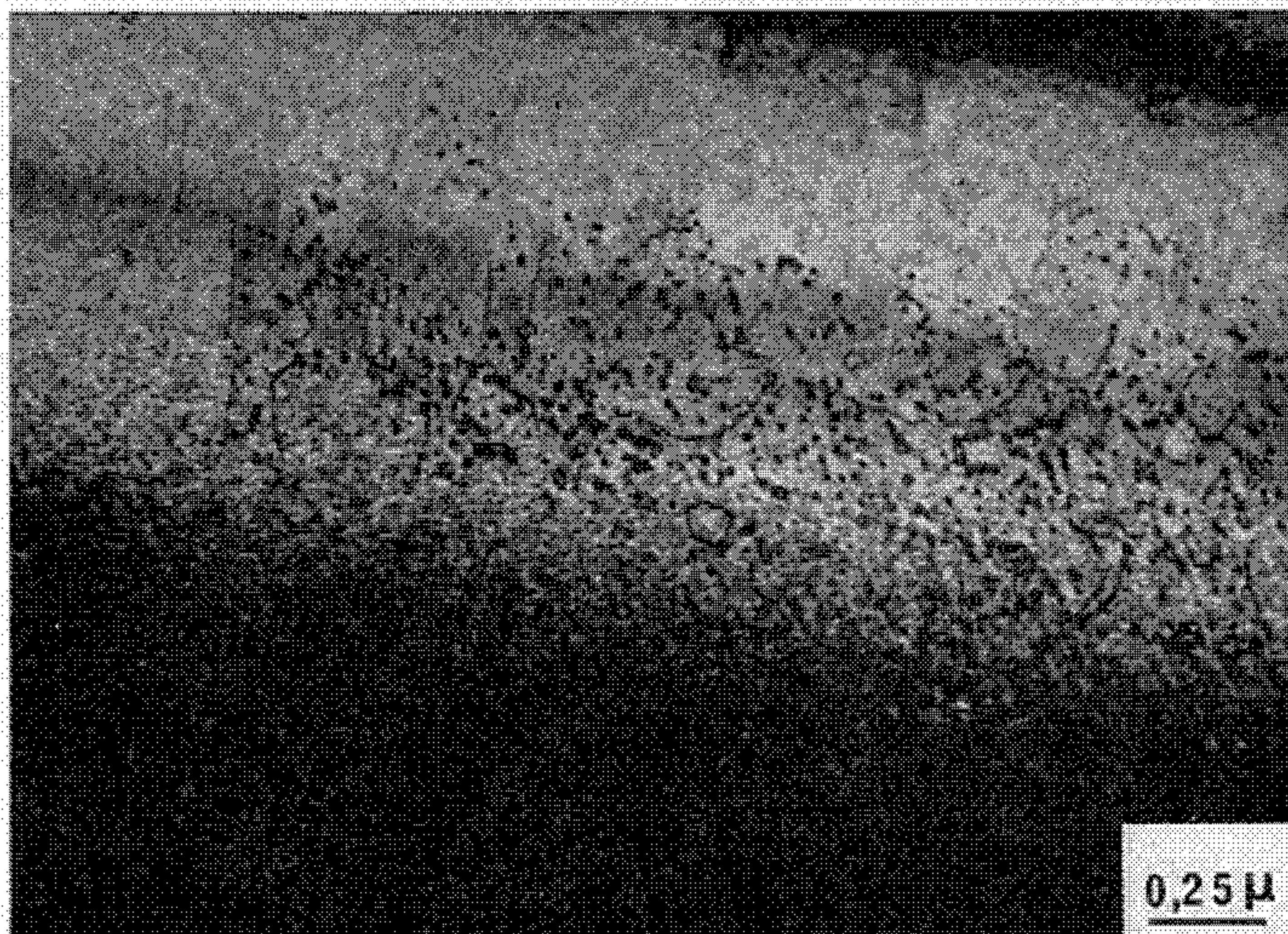


Fig. 3. — Alliage vieilli 18 h à 600°C et déformé de 1 % : Les dislocations mobiles contournent les précipités du type Fe_3Si selon le mécanisme d'Orowan [2].

de dislocation se trouvent alors dans plusieurs plans de glissement et l'on observe souvent des interactions entre elles.

Signalons que l'on observe parfois, bien que rarement, des glissements déviés.

Le durcissement maximal est obtenu sans que l'on observe le moindre contraste de contraintes dans la matrice. Il est donc dû essentiellement à l'ordre à grande distance dans les précipités et à leur dispersion. Tant que les particules sont cisaillées le taux de durcissement reste aussi faible que dans la matrice sursaturée : les interactions entre les dislocations sont pratiquement identiques dans les deux cas.

Lorsque le mécanisme de contournement apparaît le taux de durcissement croît brutalement grâce à l'interaction entre les dislocations mobiles et les boucles. Quand le diamètre des particules croît par coalescence, le nombre de boucles diminue. La probabilité d'interaction

entre ces boucles et les dislocations mobiles est plus faible : le taux de consolidation diminue (*fig.* 1). Le durcissement est maximal lorsque la dispersion des boucles est elle-même maximal, ce qui se produit dès que le mécanisme de contournement apparaît.

(*) Séance du 2 février 1970.

([1]) H. Michel et M. Gantois, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1204.
([2]) E. Orowan, *Symp. Internal Stresses in Metals and Alloys*, Inst. Metals, 1948, p. 451.
([3]) M. J. Marcinkowski et N. Brown, *Acta Met.*, 9, août 1961, p. 764.
([4]) H. Gleiter et E. Hornbogen, *Phys. Status Solidi*, 12, 1965, p. 235.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide,*
associé au C. N. R. S. sous le n° 26,
Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, 54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle
et *Département de Physique*
de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie,
78-*Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Modèle de structure des joints de grains dans les métaux purs.* Note (*) de MM. **Bernard Baroux** et **Michel Biscondi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au voisinage des joints intergranulaires des métaux purs les atomes ne sont pas situés aux nœuds d'un réseau, mais en position intermédiaire entre les nœuds de deux réseaux. La structure ainsi obtenue fait apparaître l'existence d'une forme particulière d'anisotropie des joints de grains, ce qui est confirmé par certains résultats expérimentaux.

De nombreuses expériences [(1), (2), (3)] suggèrent l'existence, au voisinage des joints intergranulaires de l'aluminium, d'une structure ordonnée, intermédiaire entre celle des deux cristaux voisinant le joint. D'autres expériences [(4), (5)] montrent que sur chaque direction de l'espace il est

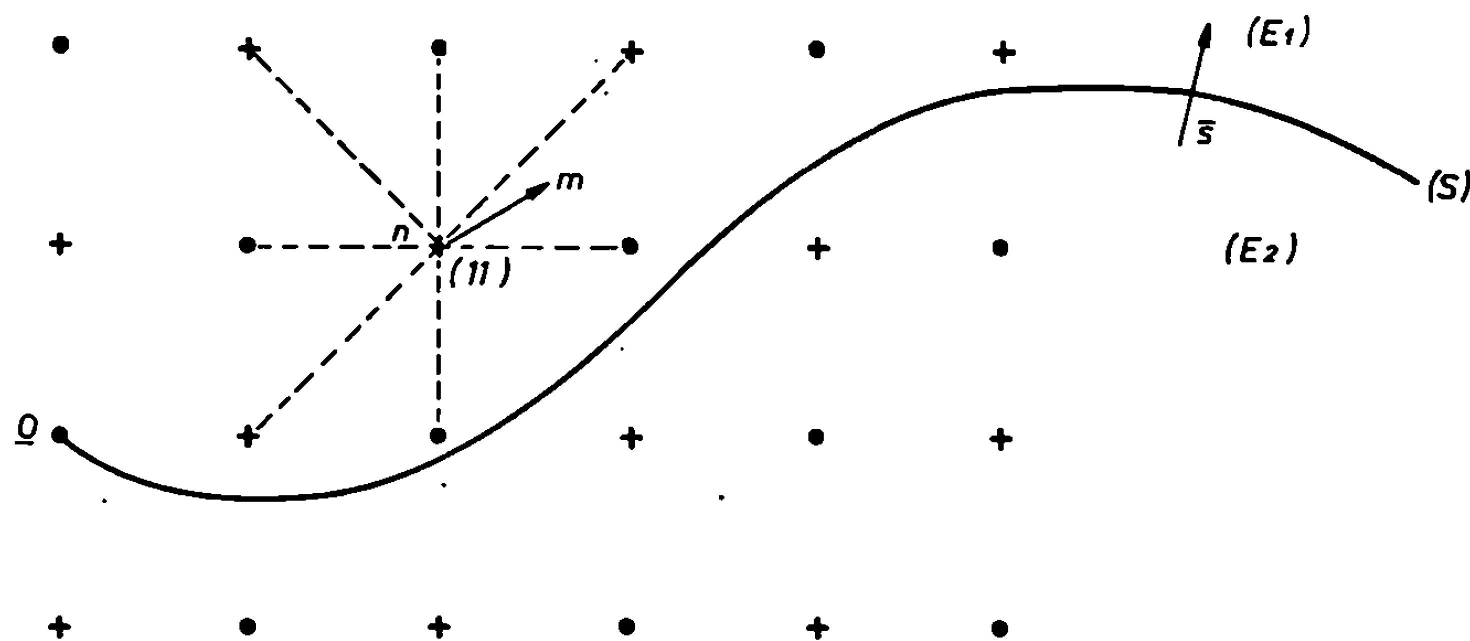


Fig. 1. — Indice et valeur réduite dans un réseau cubique à faces centrées. Le plan de la figure est perpendiculaire à un axe <001>. Les deux types de plans { 001 } sont représentés respectivement par des o et des +. $\overline{nm}$ est la valeur réduite de m. L'indice $\nu(n)$ est égal à 11. La fonction d'indice prend donc en m la valeur $\gamma = \frac{11}{12}$.

possible de définir un sens privilégié lié à cette structure, ce qui fait apparaître une nouvelle forme d'anisotropie des joints de grains. Nous avons tenté de préciser ces hypothèses et d'établir un modèle pour la structure intergranulaire supposée [(6), (7)].

Considérons un réseau R dont un nœud O a été choisi comme origine. Soit (S) une surface passant par O, orientée par un vecteur $\bar{s}$ qui détermine deux demi-espaces E_1 et E_2. Conventionnellement on choisit le vecteur $\bar{s}$ de telle sorte qu'il traverse la surface dans le sens de E_2 vers E_1 (*fig.* 1). A tout point m de l'espace on associera le nœud n du réseau R qui en est le plus rapproché. On posera

$$\bar{\rho}(m) = \overline{nm}. \qquad (1)$$

La fonction $\bar{\rho}$ est périodique : on l'appellera « valeur réduite » relative au réseau R. A tout nœud n du réseau R on fait correspondre un indice $\nu(n)$ égal au nombre de ses premiers voisins situés du côté E_1 de la surface orientée (S). $\nu(n)$ est un entier positif inférieur ou égal à la coordinance ν_0 du réseau R. Soit m un point quelconque de l'espace et n son

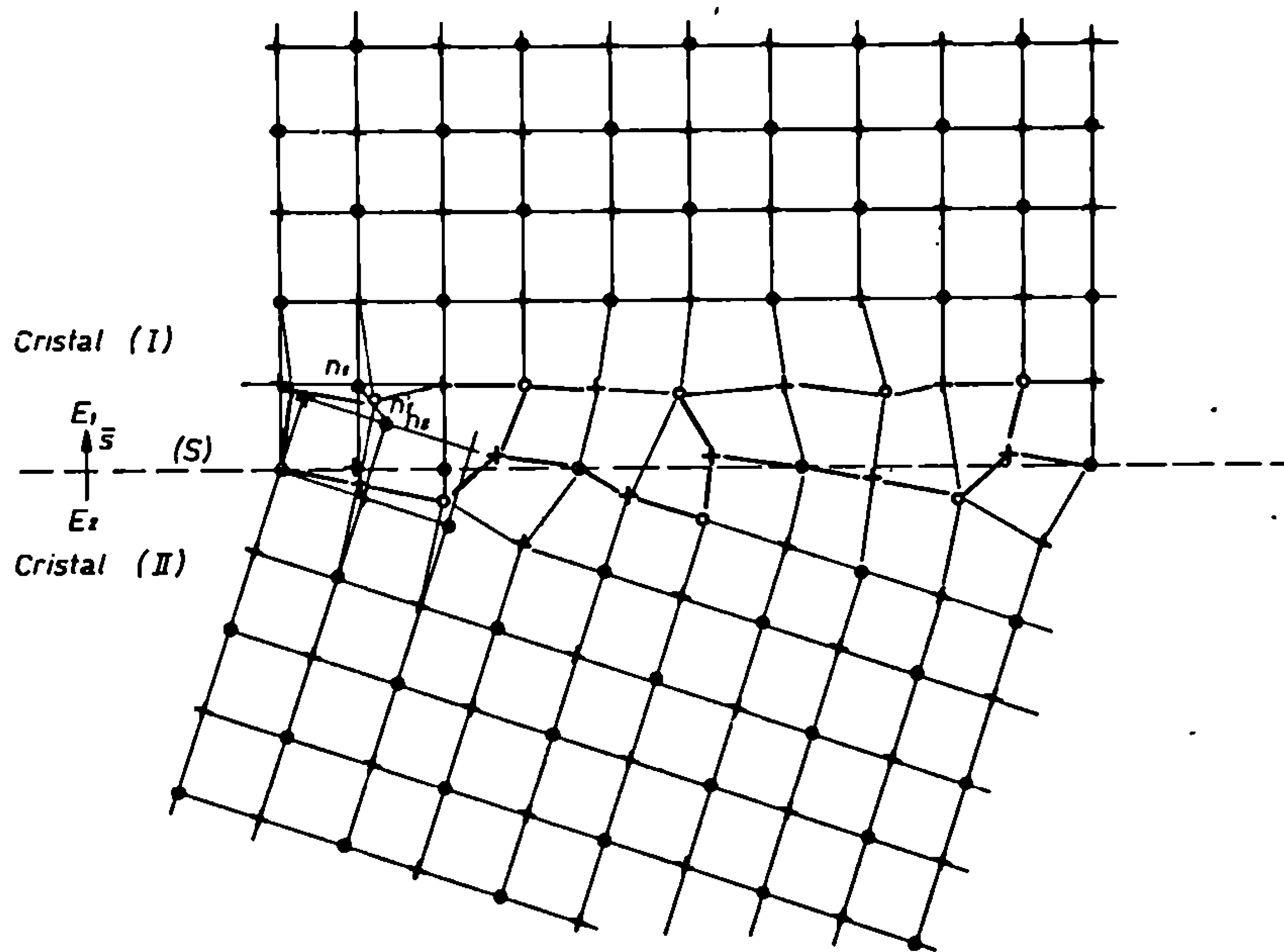


Fig. 2. — Structure d'un bicristal de flexion d'axe <001>. Le plan de joint (S) est un plan {001} du cristal (I) et un plan { 013 } du cristal (II). Le nœud n_1 est un point de B_1 et n_2 son plus proche voisin dans R_2. n_1 a huit premiers voisins du côté (I) de (S) et n_2 a trois premiers voisins du côté (II). Les fonctions γ_1 et γ_2 prennent donc les valeurs 0,66 et 0,25. n'_1 est le point d'équilibre correspondant.

plus proche voisin dans R (si m est un nœud de R, n est confondu avec m). On appellera « fonction d'indice » la fonction γ définie par

$$\gamma(m) = \frac{\nu(n)}{\nu_0}. \qquad (1\ bis)$$

Considérons un bicristal composé de deux cristaux (I) et (II) séparés par une surface de joint S (*fig.* 2). Nous orienterons (S) par un vecteur $\bar{s}$ qui la traverse dans le sens qui va de (II) vers (I). Loin du joint et du côté (I) [resp. du côté (II)] les atomes sont situés aux nœuds d'un réseau R_1 (resp. réseau R_2) que, pour fixer les idées, nous supposerons appartenir à un mode cubique. Soient ρ_1 et ρ_2 les fonctions « valeurs réduites » relatives à R_1 et R_2. Soient γ_1 et γ_2 les « fonctions d'indice » déterminées sur les réseaux par la surface de joint. Soit B_1 l'ensemble des nœuds n_1 de R_1 tels que

$$\gamma_1(n_1) \geqq \gamma_2(n_1) \qquad (2)$$

et soit B'_1 l'ensemble des points n'_1 déduits des points n_1 de B_1 par les déplacements

$$\overline{n_1 n'_1} = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1+\gamma_2}\bar{\rho}_2(n_1). \tag{3}$$

De la même façon on peut définir un ensemble B_2 de nœuds de R_2 et l'ensemble B'_2 correspondant. Les points de B'_1 et B'_2 seront appelés *sites d'équilibre* du bicristal. On notera G la moyenne des déplacements $\overline{n_1 n'_1}$

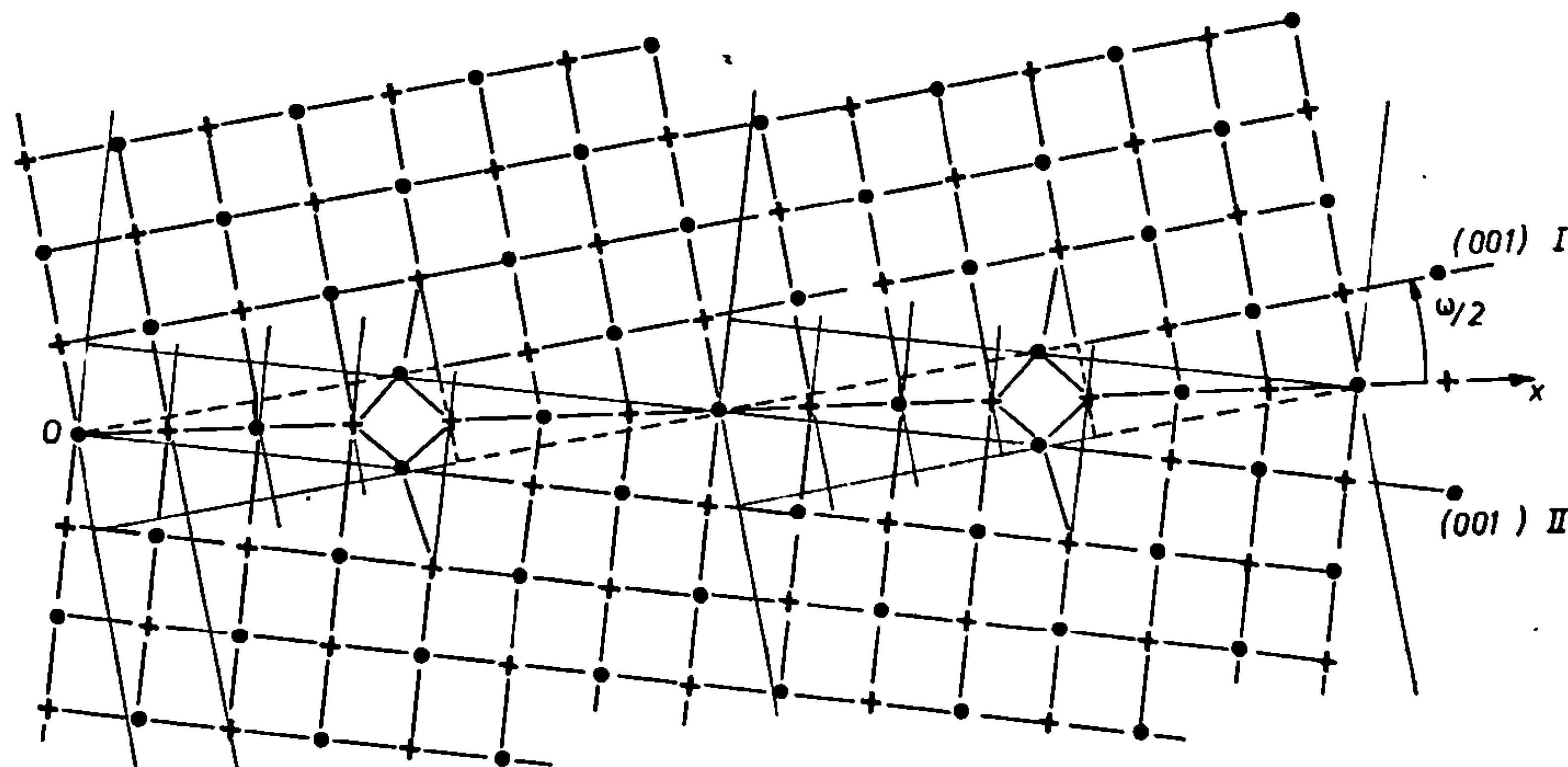


Fig. 3. — Structure d'un bicristal de flexion symétrique d'axe <001> de plan de joint { 017 } dans le système cubique à faces centrées.

et $\overline{n_2 n'_2}$. Tout site d'équilibre est barycentre d'un nœud n_1 de R_1 et d'un nœud n_2 de R_2, affectés des coefficients $\gamma_1(n_1)$ et $\gamma_2(n_2)$. Il vérifie donc généralement l'équation

$$\boxed{\gamma_1\bar{\rho}_1 + \gamma_2\bar{\rho}_2 = 0.}$$

Loin du joint et du côté (I) [resp. du côté (II)] les nœuds de R_1 (resp. R_2) sont donc des sites d'équilibre. De façon générale, on supposera que *la configuration des atomes du bicristal est voisine de celle des sites d'équilibre.*

Si, à partir de cette hypothèse, on détermine la structure d'un bicristal de flexion symétrique de faible désorientation d'axe [001] dans le système cubique à faces centrées (*fig.* 3), on retrouve bien une paroi de dislocations-coins de vecteur de Burgers [010] conformément à ce qui est généralement admis. Lorsque la désorientation augmente, la structure devient moins simple, mais le vecteur G reste toujours parallèle et de sens contraire à l'axe $\overline{Ox}$ (*fig.* 3). Il définit donc une direction et un sens privilégiés liés au bicristal, conformément à ce qui est suggéré par certaines expériences [(4), (5)]. Dans tous les cas il semble que les deux demi-cristaux B_1 et B_2 se déforment en B'_1 et B'_2 du fait de leur interaction dans la zone de joint.

Il est clair que la configuration des sites d'équilibre n'est pas une configuration d'énergie minimale pour les atomes du bicristal : il faut s'attendre à une relaxation élastique et à l'apparition de lacunes dans les sites de forte énergie ([8]). Nous nous proposons de montrer ultérieurement comment il est possible de calculer cette relaxation et d'en déduire l'énergie du bicristal.

(*) Séance du 9 février 1970.

([1]) C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 769.
([2]) M. Bisconti et C. Goux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2806.
([3]) J. Lévy, *Thèse*, Paris, 1968.
([4]) B. Baroux, *Comptes rendus*, 269 série C, 1969, p. 887.
([5]) J.-Y. Boos et C. Goux, *Comptes rendus*, 267 série C, 1968, p. 1554.
([6]) M. Bisconti, B. Baroux et C. Goux, *Comptes rendus*, 264 série C, 1967, p. 483.
([7]) B. Baroux, *Théorie structurale des joints de grains* (Rapport interne du laboratoire).
([8]) G. Hasson, B. Baroux, J.-M. Guillot et C. Goux (à paraître).

(*Département de Métallurgie,*
Ecole Nationale Supérieure,
des Mines de Saint-Etienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Etienne, Loire).

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dégradation photochimique de films de polybutadiène* cis, 1.4 *en présence d'air. Calcul et évolution du rapport scission/réticulation.* Note (*) de MM. **Claude Moré** et **Henri Valot**, présentée par M. Georges Champetier.

Le polybutadiène, sous l'action de l'absorption d'une quantité déterminée de lumière monochromatique, est réticulé avec un rendement quantique de $4,5.10^{-3}$ à 302 nm. Cette réticulation est accompagnée de réactions de scission dans un rapport scission/réticulation de 0,22 pour cette même longueur d'onde.

Lors de la photodégradation du polybutadiène, la réaction de réticulation observée, dont le rendement quantique a été mesuré à différentes longueurs d'onde ([1]), est généralement accompagnée d'une réaction de scission plus ou moins importante. La densité de réticulation ainsi mesurée sur le polymère irradié par le truchement de son gonflement dans un solvant, est le résultat de ces deux actions simultanées ayant lieu au hasard de la chaîne macromoléculaire. Cette densité a donc une valeur qui ne représente pas le nombre de réticulations réelles du fait de cette réaction parasite de scission.

L'importance de la réaction de scission peut être déterminée grâce à l'équation de Charlesby ([2]) :

$$\gamma'' = \frac{\gamma}{1+\gamma\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)}.$$

Dans cette relation γ'' représente le nombre moyen d'unités réticulées, mesuré expérimentalement et, γ, le nombre moyen d'unités réticulées par mole initiale existant en absence de scission. Le rapport (β/α) est représentatif du phénomène scission/réticulation. Étant donné l'apparition d'une insolubilité au cours de l'irradiation, les valeurs de β sont comprises entre 0 et α.

D'après Charlesby, γ, nombre d'unités réticulées initial par mole, est proportionnel à la dose d'irradiation absorbée ([2]).

On a la relation : $\gamma = R/R_0$ dans laquelle R est la dose d'irradiation absorbée, et R_0 la dose minimale nécessaire pour obtenir un gel ou une insolubilité.

Il devient alors facile de déterminer le rapport (β/α) de scission/réticulation concernant les valeurs de γ ainsi calculées.

Grâce aux résultats obtenus lors de travaux antérieurs sur la photodégradation du polybutadiène [([1]), ([3])], il a été possible de suivre l'évolution du rapport (β/α) de scission/réticulation pour les radiations de longueurs d'onde différentes auxquelles les essais ont été effectués.

Le tableau résume ces résultats, en fonction de la quantité de lumière absorbée à chacune des longueurs d'onde données.

TABLEAU.

Évolution du rapport (β/α) scission/réticulation.

Nombre d'einsteins absorbés par milligramme.	302 nm.	366 mn.	405 nm.	435 nm.
$0,2.10^{-5}$	0,23	–	–	–
0,3 »	0,19	0,08	–	–
0,4 »	0,23	0,17	–	–
0,5 »	0,22	0,19	–	–
0,9 »	0,15	0,35	β = 0	–
1,4 »	0,22	0,35	0,07	β = 0
1,5 »	0,21	0,39	0,07	β = 0
1,8 »	0,23	0,32	0,08	0,07

La valeur moyenne du rapport (β/α) à la température ambiante de 26°C pour une irradiation à 302 nm est de 0,22, c'est-à-dire qu'il se produit environ une scission pour 4 à 5 réticulations effectives.

Quelle que soit la longueur d'onde de la radiation utilisée, ce rapport possède une valeur sensiblement constante après absorption d'une certaine quantité d'énergie lumineuse, confirmant ainsi l'évolution du rendement quantique de réticulation déjà observée et mentionnée dans une Note précédente (1).

En outre, il faut remarquer que les radiations de longueurs d'onde 405 et 435 nm n'engendrent pas ou peu de réactions de scission au sein du film de polymère. Le faible rendement quantique de réticulation observé précédemment (1) n'est attribuable qu'au niveau énergétique propre de ces radiations lumineuses et non à des réactions de scission qui en auraient affaibli la valeur.

Les résultats exposés ici tendent à montrer que les réactions de scission aux longueurs d'onde de niveau énergétique équivalent ou supérieur à celui des liaisons interatomiques de la molécule (302 et 366 nm), influent sur le rendement quantique global de la réticulation; tandis que les radiations de niveau énergétique inférieur (405 et 435 nm) ne provoquent pas ou peu de réactions de scission dans les conditions opératoires présentes.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) C. Moré et H. Valot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 477.
(2) A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc.* (Londres), A 222, 60, 1954, p. 542.
(3) C. Moré, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 678.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée, C.N.R.S., rue Henri-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Représentation tridimensionnelle du paramètre de solubilité : étude de la solubilisation d'un acétochlorure de polyvinyle.* Note (*) de M. **Jacques Vial**, présentée par M. Georges Champetier.

La solubilité d'un acétochlorure de polyvinyle, dont le chlorure de vinyle est le composant principal, peut s'expliquer en faisant appel à la fois à la notion de paramètre de solubilité et aux phénomènes de solvatation.

Le paramètre de solubilité δ, défini par Hildebrand ([1]) et appliqué aux polymères par Magat ([2]), permet d'en étudier la solubilité ([3]) si on le décompose en trois parties ([4]) correspondant aux forces de dispersion (δ_d), aux interactions polaires (δ_p) et aux liaisons hydrogène (δ_h) avec $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$. Connaissant ces paramètres pour les solvants usuels ([4]), on peut situer chacun d'eux à l'intérieur d'un triangle équilatéral ([5]) en s'aidant des contributions à la densité d'énergie cohésive des trois types d'interactions. Des essais pratiques permettent de définir une zone de solubilité pour un polymère donné.

Le polymère étudié contient en poids 85 % de chlorure de vinyle et 15 % d'acétate de vinyle. On évalue sa solubilité par mise en contact pendant 24 h à température ambiante et sous agitation de 4 g de polymère sec avec 20 ml de solvant. D'après les résultats obtenus, on classe les solvants en cinq catégories. La première correspond aux collodions limpides et peu visqueux, la cinquième à des liquides sans action sur le polymère. Sur la figure ne sont portés que les solvants donnant des collodions (catégories 1 et 2). Il existe une zone centrale où figurent les bons solvants (catégorie 1) et une zone périphérique où se trouvent les moins bons (catégorie 2) avec une exception pour l'éther éthylique qui n'est pas solvant. Les solvants sont référencés dans le tableau I.

On peut relier cette appréciation qualitative de la solubilité aux propriétés des solutions diluées par des mesures de viscosité inhérente $\{\eta\}$ (plus cette valeur est élevée, meilleur est le solvant). Les valeurs obtenues, rassemblées dans le tableau I, montrent que les trois meilleurs solvants sont : l'isophorone, la cyclohexanone et le tétrahydrofuranne qui ont des δ voisins et se situent au centre de la zone de solubilité avec, toutefois, la pyridine qui a un δ plus élevé. Un polymère est d'autant plus soluble que son δ est proche de celui du solvant, ce qui permet de situer le δ du polymère entre 9,5 et 9,9 avec des paramètres partiels appropriés. Ces résultats montrent que l'on peut relier les propriétés du polymère en solution concentrée à celles en solution diluée et que la notion de paramètre de solubilité s'applique avec succès.

Or, ce polymère se rapproche du polychlorure de vinyle dont les mécanismes de dissolution sont connus [(6), (7)]. Ses solvants sont, pour la plupart, des accepteurs de protons qui solvatent le polymère par formation de liaisons hydrogène avec le groupe —CHCl—. Dans le cas présent $\{\eta\}$ croît avec le pouvoir accepteur de protons du solvant, chiffré par sa chaleur de mélange avec le chloroforme (8) (*voir* tableau II). Nous avons ici affaire à des phénomènes de solvatation pour lesquels la théorie du paramètre

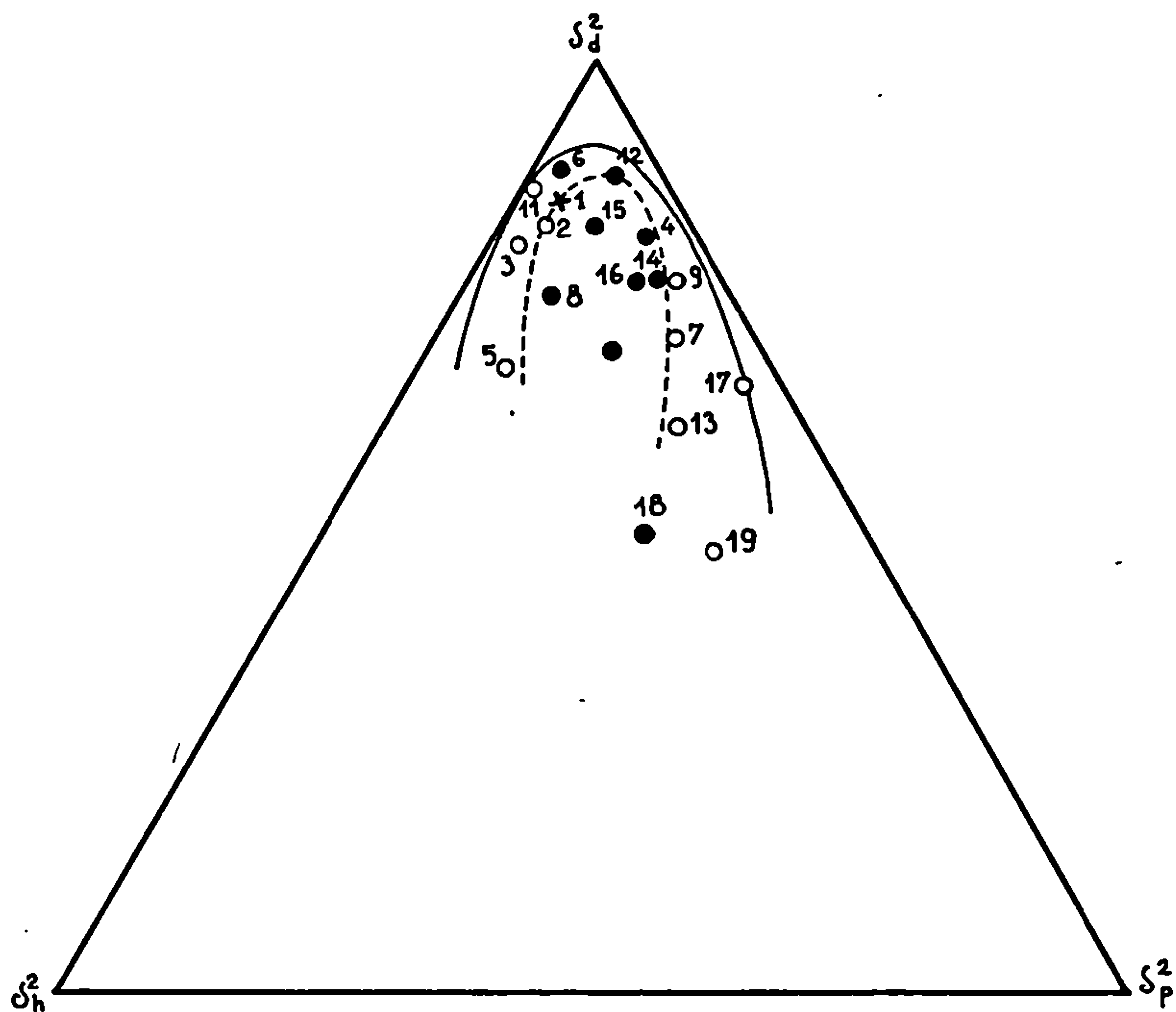


Diagramme de solubilité du polymère.

●	très bons solvants	(catégorie	1);
○	bons solvants	(»	2);
×	non solvant	(»	5).

de solubilité ne devrait pas s'appliquer. Cette anomalie s'explique ainsi : la solvatation exothermique précède la solubilisation endothermique du polymère solvaté si bien que la variation d'enthalpie est plus faible que ne le laisse prévoir la théorie. Ceci facilite la dissolution lorsque celle-ci est intrinsèquement possible comme c'est ici le cas, ou peut la provoquer lorsque les δ sont trop différents.

Un calcul approché du paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ) permet de retrouver ces résultats. χ est la somme de deux termes : l'un entropique (χ_s) sensiblement constant, l'autre enthalpique (χ_h) variable qui doit être aussi petit que possible pour qu'il y ait solubilisation. χ_h est

TABLEAU I.

Solvants du polymère.

N°	Solvant.	δ à 25°C.	{η} à 25°C.	χ_h.
1.	Éther éthylique	7,62	—	1,002
2.	Acétate d'isoamyle	8,32	0,449	0,521
3.	Acétate de *n*-butyle	8,46	0,422	0,508
4.	Méthylisobutylcétone	8,57	0,415	0,237
5.	Acétate d'éthyle	9,10	0,386	0,075
6.	Chloroforme	9,21	0,450	0,019
7.	Méthyléthylcétone	9,27	0,412	0,015
8.	Tétrahydrofuranne	9,52	0,462	0,009
9.	Acétophénone	9,60	0,433	0,078
10.	Isophorone	9,71	0,489	0,031
11.	Dioxanne	9,74	0,393	0,050
12.	Chlorure d'éthylène	9,76	0,436	0,095
13.	Acétone	9,77	0,364	0,186
14.	Cyclohexanone	9,88	0,480	0,064
15.	Chlorure de méthylène	9,93	0,435	0,020
16.	Pyridine	10,61	0,438	0,519
17.	Nitrobenzène	10,62	0,437	0,564
18.	DMF	12,14	0,414	1,774
19.	DMSO	12,93	0,350	1,943

accessible par le calcul en utilisant la formule de Blanks et Prausnitz [5] :

$$\chi_h = \frac{V_1}{RT}[(\delta_{1d} - \delta_{2d})^2 + (\delta_{1a} - \delta_{2a})^2]$$

avec : V_1, volume molaire du solvant; R, constante des gaz parfaits; T, température absolue et δ_{1d}, δ_{1a}, δ_{2d}, δ_{2a}, paramètres de solubilité partiels du solvant et du polymère ($\delta_a^2 = \delta_p^2 + \delta_h^2$). La méthode de Small [6] et la notion de composé homomorphe [5] nous donnent pour le polymère : $\delta = 9{,}52$, $\delta_d = 8{,}09$, $\delta_a = 5{,}02$. Ceci permet de calculer χ_h pour tous les solvants (*voir* tableau I) qui se rangent alors en deux catégories : ceux pour lesquels le calcul prévoit la solubilisation ($0{,}009 < \chi_h < 0{,}186$) et qui ont un δ compris entre 9,10 et 9,88, ceux qui ne devraient pas être solvants ($0{,}237 < \chi_h < 1{,}943$) pour lesquels δ est inférieur à 8,57 ou supérieur à 10,61 mais qui sont tous aptes à solvater le polymère (accepteurs de protons).

TABLEAU II.

Valeur de {η} en fonction du pouvoir donneur de protons du solvant.

Solvant.	{η}.	ΔH [8] à 25°C.	Solvant.	{η}.	ΔH [8] à 25°C.
Acétone	0,364	420	Cyclopentanone	0,448	566
Dioxanne	0,393	453	Cyclohexanone	0,480	618
Pyridine	0,438	484	Tétrahydrofuranne	0,462	677

Des mélanges de non solvants, pris de part et d'autre du domaine de solubilité, permettent de le reconstituer avec une distorsion lorsque les liaisons hydrogène du solvant ont une valeur élevée. On se propose de traiter ces mélanges en utilisant à la fois paramètre de solubilité et phénomènes d'association solvant-polymère et solvant-solvant.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) J. HILDEBRAND et R. L. SCOTT, *Solubility of Non-Electrolytes*, Reinhold, New-York, 1950.

(2) M. MAGAT, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 344.

(3) J. D. CROWLEY et coll., *J. Paint. Technol.*, 38, n° 496, 1966, p. 269.

(4) C. M. HANSEN, *J. Paint. Technol.*, 39, n° 505, 1967, p. 105; C. M. HANSEN et K. SKARUP, *J. Paint. Technol.*, 39, n° 511, 1967, p. 511.

(5) J. P. TEAS, *J. Paint. Technol.*, 40, n° 516, 1968, p. 19.

(6) P. A. SMALL, *J. Appl. Chem.*, 3, 1953, p. 71.

(7) R. L. EDELMAN et I. M. KLEIN, *J. Polym. Sci.*, 31, 1958, p. 77.

(8) M. TAMRES et S. SEARLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3704; 76, 1954, p. 3983; 81, 1959, p. 2100.

(9) R. F. BLANKS et J. M. PRAUSNITZ, *Ind. and Eng. Chem. Fundamentals*, 3, n° 1, 1964, p. 1.

(*Centre de Recherches Kodak-Pathé,*
avenue du Petit-Parc,
94-Vincennes, Val-de-Marne.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structures cristallines et moléculaires des chloro-2 et bromo-2 naphtoquinone-1.2*. Note (*) de MM. Christian Courseille, Jacques Gaultier, Christian Hauw et Max Schvoerer, présentée par M. Jean Wyart.

Dans le groupe des liaisons atomiques intermoléculaires fortement énergétiques, la liaison halogène-oxygène par transfert de charge prend une place de plus en plus remarquée. Si elle s'introduit dans les problèmes que posent la physique du cristal, elle est surtout un centre nouveau et puissant d'intérêt dans tout processus biologique, où seule la liaison hydrogène avait retenu l'attention jusqu'à ces derniers temps.

Des liaisons de ce type sont présentes dans toutes les structures bromées et la plupart des structures chlorées des séries benzoquinoniques, α-naphtoquinoniques et anthraquinoniques; c'est en vue de compléter les informations déjà recherchées que l'analyse radiocristallographique des composés halogènes de la β-naphtoquinone a été engagée.

Chloro-3 et bromo-3 naphtoquinone-1.2 ont été préparés de façon analogue par action de chlore gazeux ou de brome sur la naphtoquinone en solution acétique. Après purification dans le chloroforme ou le benzène, ils cristallisent par lente évaporation d'une solution acétique en aiguilles rouges de symétrie monoclinique.

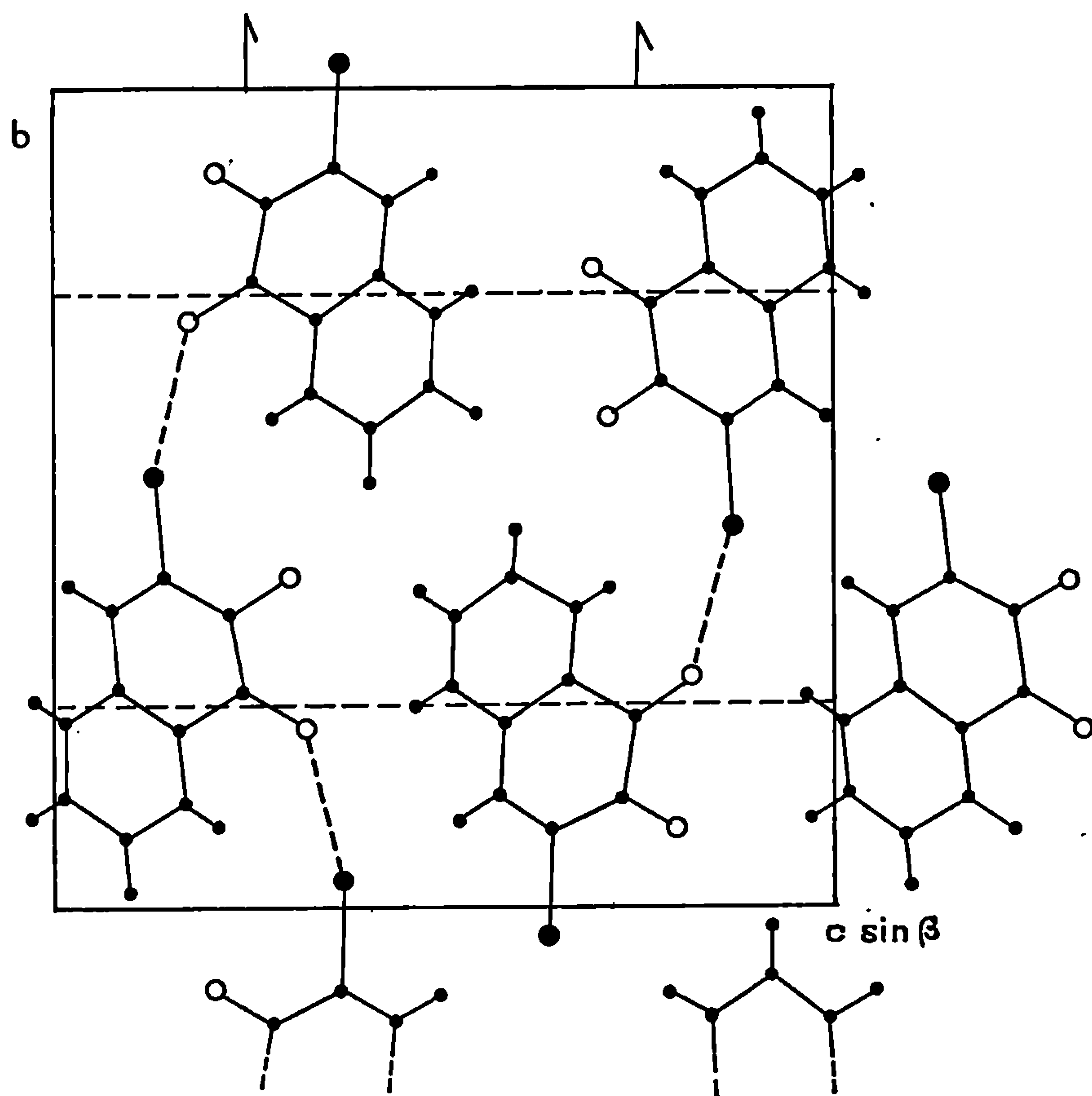
Les paramètres cristallins sont les suivants :

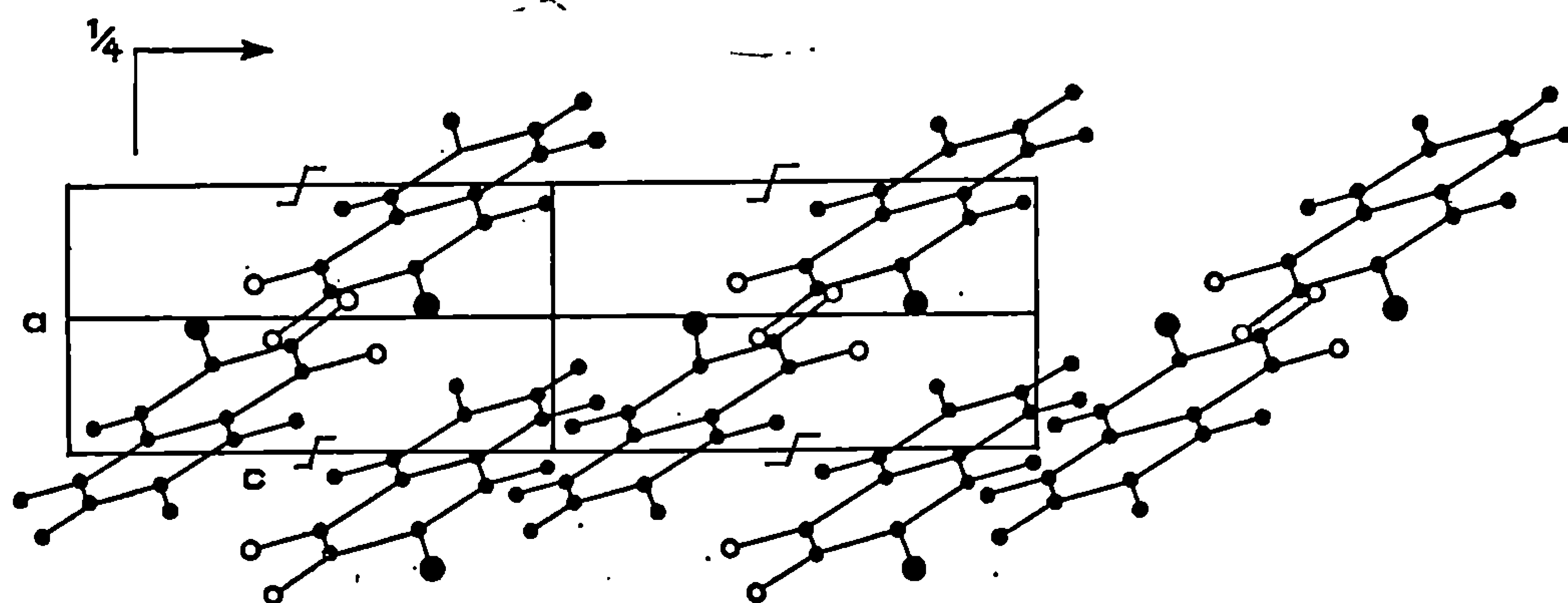
Dérivé chloré.	*Dérivé bromé.*
Paramètres obtenus à partir de clichés de Bragg.	Paramètres obtenus par moindres carrés à partir de clichés de Weissenberg.
$a = 3{,}855 \pm 0{,}005$ Å,	$a = 3{,}9259 \pm 0{,}0007$ Å,
$b = 14{,}61 \pm 0{,}01$ Å,	$b = 14{,}914 \pm 0{,}002$ Å,
$c = 14{,}27 \pm 0{,}01$ Å,	$c = 14{,}432 \pm 0{,}002$ Å,
$\beta = 91°30'$,	$\beta = 89°42'$,
$V = 804$ Å^3.	$V = 845$ Å^3.
Densité calculée : 1,59 g.cm^{-3}.	Densité calculée : 1,85 g.cm^{-3}.
Nombre de molécules par maille : 4.	Nombre de molécules par maille : 4.
Groupe de symétrie : $P2_1/c$.	Groupe de symétrie : $P2_1/c$.

Les structures de ces deux composés sont isomorphes. Les paramètres atomiques correspondant à un facteur de reliabilité de 0,09 sont les suivants pour le dérivé chloré et pour le dérivé bromé (tableau).

Les molécules d'halogéno-3 naphtoquinone-1.2 présentent les mêmes caractéristiques :

— Le cycle phényle est parfaitement plan. Par contre le cycle quinonique est fortement déformé. Les atomes d'oxygène s'écartent notablement du plan moyen de la molécule.





— Les liaisons carbonyle sont de type cétonique pur et la liaison $C_3 - C_4$ conjuguée est une liaison double bien caractérisée. La liaison $C_1 - C_2$ comprise entre les deux liaisons carbonyle est légèrement plus longue que la liaison simple classiquè.

TABLEAU.

	x.	y.	z.	B_i (Å²)	x.	y.	z.	B_i (Å²).
C_1....	0,3050	0,2647	0,2421	2,7	0,2956	0,2582	0,2392	2,1
C_2....	0,4290	0,3640	0,2276	3,7	0,4182	0,3575	0,2262	2,1
C_3....	0,3070	0,4073	0,1399	2,6	0,2938	0,4022	0,1414	2,9
C_4....	0,1355	0,3624	0,0725	2,6	0,1291	0,3606	0,0739	1,9
C_5....	—0,1205	0,2225	0,0074	2,7	—0,1225	0,2235	0,0080	2,5
C_6....	—0,2112	0,1294	0,0153	3,2	—0,2042	0,1330	0,0119	3,0
C_7....	—0,1255	0,0816	0,0961	3,2	—0,1336	0,0837	0,0905	3,4
C_8....	0,0375	0,1262	0,1707	2,8	0,0312	0,1255	0,1649	2,7
C_9....	0,1230	0,2171	0,1636	2,3	0,1161	0,2150	0,1615	2,1
C_{10}...	0,0422	0,2668	0,0815	2,4	0,0428	0,2652	0,0810	2,2
O_1 ...	0,3662	0,2299	0,3172	3,2	0,3574	0,2242	0,3127	2,7
O_2 ...	0,6132	0,4009	0,2837	4,3	0,5943	0,3936	0,2847	3,5
X....	0,4193	0,5232	0,1280	3,2	0,4243	0,5268	0,1322	3,1

Les molécules qui se déduisent par translation dans la direction d'allongement du cristal, se recouvrent de façon notable; ce mode de « packing » montre, d'une part, la superposition du groupe carbonyle en position 1 au diamètre d'un cycle, d'autre part, le recouvrement partiel des cycles phényle et oxygéné. Ce mode de recouvrement est voisin de celui observé dans tous les composés de l'isomère 1-4.

Les molécules qui se déduisent par l'axe hélicoïdal sont liées par transfert de charge établi entre atomes d'halogène en position 3 et atome d'oxygène en position 1 : ces liaisons créent ainsi des chaînes moléculaires infinies dans la direction *b*.

Une analyse comparée des liaisons de ce type dans les séries quinoniques et de leurs implications sur les structures cristallines et moléculaires est en cours. Ceci fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

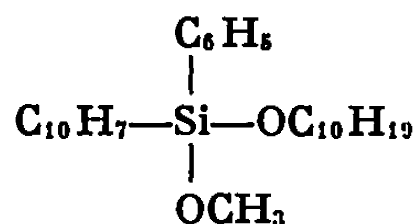
(Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique de l'organosilane* (±)-α-*naphtylphénylméthoxy*-(—)-*menthoxysilane. Existence d'un quasiracémate des deux diastéréoisomères.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Vidal, Jean-Louis Galigné** et **Jean Falgueirettes**, présentée par M. Jean Wyart.

Les deux diastéréoisomères (±)-α-naphtylphénylméthoxy-(—)-menthoxysilane $C_{27}H_{34}SiO_2$, cristallisent dans le groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$. Dans certaines conditions de cristallisation un composé intermédiaire est obtenu; cette étude montre qu'il peut s'agir d'un quasiracémate. Il cristallise également dans le groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$ avec 2 molécules indépendantes.

Introduction. — La synthèse de l'organosilicié (±)-α-naphtylphénylméthoxy-(—)-menthoxysilane, le dédoublement par cristallisation fractionnée des deux diastéréoisomères (+ — et — —) et l'obtention d'un troisième composé, ont été réalisés dans le laboratoire de M. le Professeur Corriu [1].

Le premier diastéréoisomère, noté I_a, fond à 103°C et a une rotation spécifique de —58°,8. Le deuxième, noté I_b, a une rotation spécifique de —76°,4 et un point de fusion de 79°C.



En outre, dans certaines conditions de cristallisation, un composé, noté I, de propriétés physiques bien définies peut être obtenu; la température de fusion est 74°C, la rotation spécifique est —68°,6.

Cette étude cristallographique a été entreprise, en particulier, dans le but de déterminer la nature de ce composé.

Recristallisation et étude cristallographique. — L'obtention de bons cristaux s'est avérée très difficile, ces corps ayant une grande tendance à donner, soit des solutions sirupeuses, soit des agglomérats solides. Nous avons alors essayé différents solvants neutres et différentes conditions de cristallisation.

Les meilleurs résultats ont été obtenus : pour le produit I_a avec l'heptane et pour le produit I_b avec l'hexane. Les cristaux du composé I nous ont été fournis par Lanneau du laboratoire cité précédemment.

Les groupes spatiaux et les valeurs des paramètres de ces trois corps ont été déterminés par diffraction des rayons X, en utilisant la chambre de Weissenberg et le goniomètre à précession. Les valeurs des paramètres ont été améliorées, tout d'abord, par l'emploi du diffractomètre à compteur « Enraf-Nonius », ensuite, par affinement en utilisant un programme écrit au laboratoire pour « I.B.M. » 360-40.

Résultats :

Cristal I_a.

$a = 18,402 \pm 0,006$ Å,
$b = 16,260 \pm 0,007$ Å, $V = 2\,500$ Å^3,
$c = 8,362 \pm 0,005$ Å, $M = 418,2$.

Densité mesurée : $d_m = 1,11$.
Densité calculée : $d_c = 1,11$.
Nombre de molécules par maille : $Z = 4$.
Groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$ d'après les extinctions systématiques.

Cristal I_b.

$a = 19,260 \pm 0,007$ Å,
$b = 17,636 \pm 0,005$ Å, $V = 2\,483$ Å^3,
$c = 7,177 \pm 0,005$ Å, $M = 418,2$.

Densité mesurée : $d_m = 1,11$.
Densité calculée : $d_c = 1,13$.
Nombre de molécules par maille : $Z = 4$.
Groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$ d'après les extinctions systématiques.

Cristal I.

$a = 18,566 \pm 0,006$ Å,
$b = 16,000 \pm 0,007$ Å, $V = 4\,917$ Å^3,
$c = 16,553 \pm 0,004$ Å, $M = 418,2$.

Densité mesurée : $d_m = 1,11$.
Densité calculée : $d_c = 1,13$.
Nombre de molécules par maille : $Z = 8$.
Groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$ d'après les extinctions systématiques.

Discussion. — Ces résultats montrent tout d'abord que les deux diastéréoisomères cristallisent dans le même groupe spatial, avec des paramètres assez voisins. Dans les deux cas, la maille contient 4 molécules identiques.

Dans le composé I, par contre, la maille contient 8 molécules alors que dans le groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$ il y a seulement quatre positions équivalentes; ceci implique l'existence de deux molécules indépendantes. Cette particularité rend possible l'existence d'un quasiracémate des deux diastéréoisomères et l'on peut supposer que les deux types de molécules sont associés par paires dans la maille cristalline.

Un examen des modèles moléculaires montre que le paramètre c des composés I_a et I_b correspond effectivement à la plus petite dimension de la molécule. Ce paramètre étant sensiblement le double dans le cristal I (les autres variant peu) il paraît possible d'associer les molécules des deux diastéréoisomères de façon que les interactions les plus fortes aient lieu au niveau des oxygènes des groupements $—O—CH_3—$ et —O—menthol, ces atomes se trouvant alors en contact.

(*) Séance du 16 février 1970.
(1) G. Lanneau, *Thèse de Spécialité*, Poitiers, 1969.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie
de la Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Choix de la durée d'irradiation en analyse par activation. Cas d'un radioisotope en présence d'un autre de plus longue période.* Note (*) de M. **Michel Fedoroff**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous étudions le cas où la radioactivité de l'isotope utilisé pour le dosage est mesurée en présence d'un autre radioisotope produit simultanément et de plus longue période. Nous proposons une équation qui permet de calculer le temps d'irradiation donnant la meilleure sensibilité de détection. L'application de cette équation est vérifiée pour le dosage de l'aluminium en présence de manganèse.

Le choix des conditions d'irradiation qui permettent la meilleure sensibilité de détection a une importance particulière lorsque le radioisotope utilisé pour le dosage a une courte période de décroissance. Tout autre radioisotope produit en même temps contribuera à augmenter la limite de détection; le temps qui serait nécessaire pour éliminer ce radioisotope par une séparation chimique, augmenterait aussi la limite de détection. Il faut trouver un compromis entre le facteur de décontamination et la durée de la séparation chimique. De plus, un choix convenable des conditions d'irradiation et de mesure de la radioactivité doit réduire au minimum la contribution des radioisotopes gênants sans trop atténuer l'activité de l'isotope utilisé pour le dosage.

Dans cette étude nous considérons l'influence de la durée d'irradiation sur la sensibilité de détection lorsque la mesure de la radioactivité de l'isotope utilisé pour le dosage est effectuée en présence d'un autre radioisotope de période plus longue. Ce cas est fréquent en analyse par activation. Ainsi la sensibilité du dosage de l'aluminium dans de nombreux métaux est souvent limitée par la présence de manganèse [1].

La détermination du temps optimal d'irradiation a déjà été traitée numériquement pour le dosage d'un ou de plusieurs éléments dans un échantillon contenant d'autres impuretés [2]. Pour le dosage d'un seul élément, les auteurs écrivent que le rapport $R = A_j \Big/ \sum_{i=1}^{n} A_i$ doit être maximal, A_j étant l'activité de l'isotope utilisé pour le dosage et A_i celle de l'un des n isotopes gênant le dosage.

Dans cette étude nous avons adopté des considérations de départ différentes : lorsque l'isotope gênant a une période qui peut être différenciée de celle de l'isotope utilisé pour le dosage, la sensibilité n'est pas limitée par la valeur de sa radioactivité, mais par l'incertitude sur la mesure de celle-ci. A partir de cette constatation, L. A. Currie [3] a fait récemment une mise

au point sur la détermination rigoureuse de la limite de détection ; le plus petit nombre détectable d'impulsions est donné par une formule de la forme $N_L = a + b\sqrt{\mu_B}$ où μ_B est le nombre d'impulsions du bruit de fond pendant le temps de la mesure. Les valeurs de a et b sont respectivement égales à 2,71 et 3,29 avec les hypothèses suivantes : le bruit de fond est connu

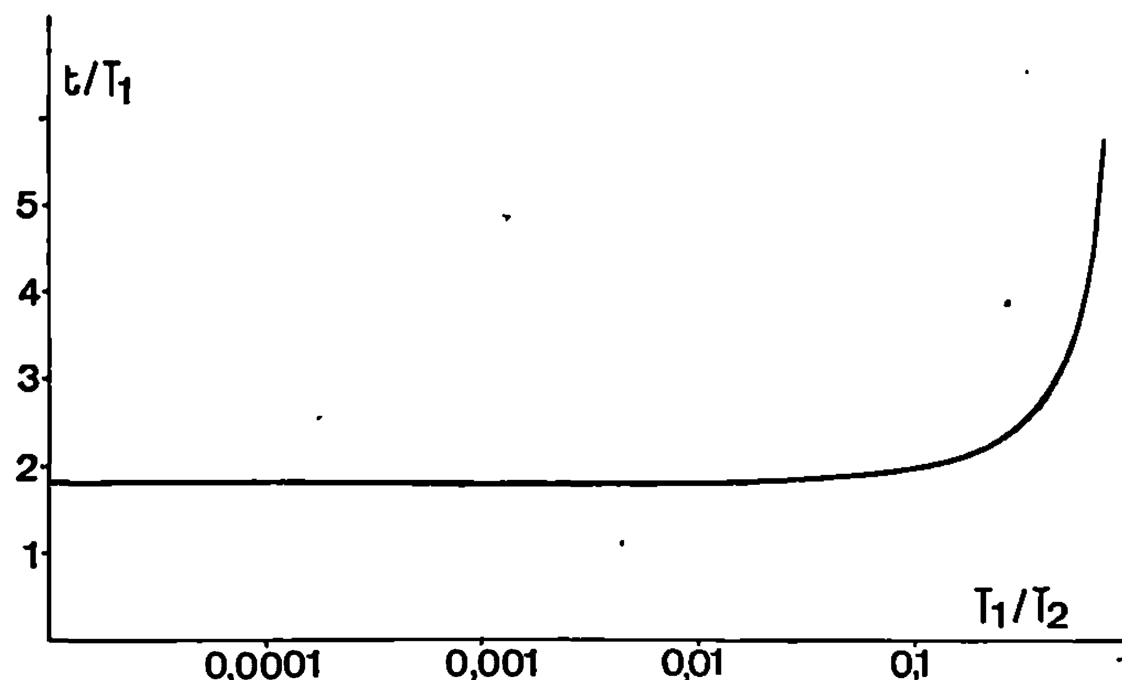


Fig. 1. — Variation de $\frac{t}{T_1}$ en fonction de $\frac{T_1}{T_2}$; t est le temps optimal d'irradiation calculé par résolution de l'équation (4), T_1 et T_2 sont les périodes de décroissance des deux radioisotopes considérés.

avec une déviation standard négligeable devant $\sqrt{\mu_B}$, la distribution statistique des comptages suit la loi de Laplace-Gauss, la limite de détection correspond à une radioactivité donnant avec une probabilité de 95 % un nombre d'impulsions qui ne pourrait être obtenu à partir du bruit de fond seul qu'avec une probabilité inférieure à 5 %.

Nous généralisons la formule précédente en écrivant que le nombre limite d'impulsions détectable est

$$(1) \qquad N_L = a + b\sqrt{\mu\,\Delta t + \frac{\mu\,\Delta t^2}{\tau} + \frac{A_2(1 - e^{-\lambda_2 \Delta t})}{\lambda_2} + \sigma_2^2},$$

où μ est le bruit de fond par unité de temps, Δt le temps de comptage pour l'échantillon, τ le temps de comptage pour une détermination préalable du bruit de fond, A_2 l'activité du radioisotope gênant au début de la mesure, λ_2 sa constante de désintégration, σ_2 la déviation standard sur la détermination de A_2 à partir de toute la série de mesures (par la méthode des moindres carrés ou une méthode graphique).

La plus petite masse détectable est

$$(2) \quad m_L = \frac{m_E \lambda_1 \left(a + b\sqrt{\mu\,\Delta t + \frac{\mu\,\Delta t^2}{\tau} + \frac{K_2(1 - e^{-\lambda_2 t})(1 - e^{-\lambda_2 \Delta t})\, e^{-\lambda_2 t'}}{\lambda_2} + \sigma_2^2} \right)}{K_1(1 - e^{-\lambda_1 t})(1 - e^{-\lambda_1 \Delta t})\, e^{-\lambda_1 t'}},$$

où l'indice 1 est relatif à l'élément dosé, l'indice 2 au radioisotope gênant, m_E est la masse de l'étalon, t le temps d'irradiation, t' le temps entre la fin de l'irradiation et le début du comptage, K une constante qui tient compte du flux d'irradiation, du rendement de détection de la radioactivité, des propriétés nucléaires et de la masse de l'élément irradié.

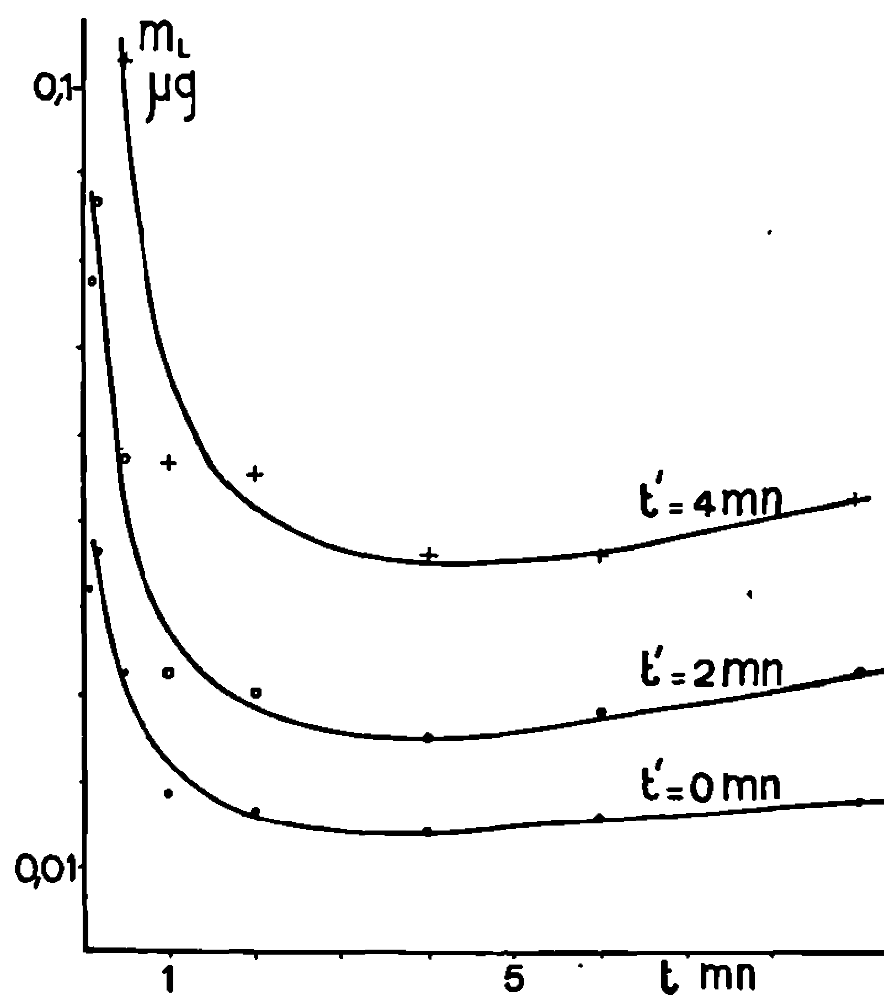


Fig. 2. — Variation expérimentale de la limite de détection m_L de l'aluminium en présence de 1,6 µg de manganèse en fonction de la durée d'irradiation t (flux de neutrons de $3.10^{12}\ cm^{-2}.s^{-1}$) pour divers temps de décroissance t'.

Toutes les variables autres que t étant fixées, m_L est minimale quand

$$(3) \qquad \frac{\partial m_L}{\partial t} = 0.$$

Pour le calcul de cette dérivée partielle, nous supposons que les grandeurs $\mu\,\Delta t$, $\mu\,\Delta t^2/\tau$, σ_2^2 et a sont négligeables. La condition précédente conduit alors à l'équation

$$(4) \qquad 2\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} - 2\lambda_2 e^{-\lambda_2 t} + (\lambda_2 - 2\lambda_1)\, e^{-(\lambda_1+\lambda_2)t} = 0.$$

La figure 1 donne les solutions de cette équation par la courbe

$$\frac{t}{T_1} = f\left(\frac{T_1}{T_2}\right),$$

T_1 et T_2 étant les périodes de décroissance des radioisotopes considérés.

L'application de l'équation précédente au cas du dosage de l'aluminium [^{28}Al, $T_1 = 2{,}31$ mn [4]] gêné par la présence du manganèse [^{56}Mn, $T_2 = 2{,}574$ h [5]] donne un temps optimal d'irradiation égal à 4,24 mn.

La figure 2 montre la variation expérimentale de la limite de détection en fonction du temps d'irradiation, pour plusieurs temps de décroissance. Ces courbes ont été obtenues en irradiant pendant des temps différents, dans un même canal à transfert pneumatique du réacteur nucléaire EL 3, une quantité constante de manganèse et une quantité connue d'aluminium servant d'étalon. Le minimum des courbes expérimentales est voisin de la valeur calculée.

En conclusion, il existe un temps d'irradiation pour lequel la limite de détection est minimale. Ce temps peut être calculé à partir des périodes de décroissance des radioisotopes considérés. L'équation que nous proposons est valable tant que le bruit de fond est faible devant la radioactivité gênante et que celle-ci ne donne pas de temps mort important.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) N. Deschamps et M. Fedoroff, *Z. anal. Chem.*, 247, 1969, p. 221.
(2) T. L. Isenhour et G. H. Morrison, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 1089; T. L. Isenhour, C. A. Evans et G. H. Morrison, *Proceedings* 1965, *Intern. Conf. Modern Trends in Activation Analysis*, College Station, Texas, p. 123.
(3) L. A. Currie, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 586.
(4) J. O. Elliot et F. C. Young, *Nucl. Sci. Eng.*, 5, 1959, p. 55; S. Malmskog et J. Konijin, *Nucl. Phys.*, 38, 1962, p. 198.
(5) E. E. Lockett et R. H. Thomas, *Nucleonics*, II, n° 3, 1953, p. 14.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de quelques composés du plomb appartenant aux phases X_1, et X_1X_2 de Sillen.* Note (*) de M. **Alfred Deschanvres**, Mlle **Jacqueline Gallay**, M. **Jean-Marie Hunout**, Mme **Marie-Thérèse Thiault** et M. **Claude Victor**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par réaction en ampoule scellée, soit à partir des oxydes et des halogénures, soit à partir d'oxyhalogénures MeOX, on prépare les phases suivantes isotypes des phases X_1 et X_1X_2 de Sillen : $PbSbO_{2,125}X_{0,75}$ (X = Cl, Br), $PbBiO_2X$, $PbSbO_2X$ et $PbBi_3O_4X_3$ (X = Cl, Br ou I). Pour chaque série de composés, on observe que le volume de la maille élémentaire est une fonction linéaire du volume occupé par les ions halogénures.

Le rôle joué dans de nombreux phénomènes physicochimiques par les composés présentant une structure lamellaire nous a conduits à rechercher systématiquement des phases nouvelles de ce type et plus spécialement les structures basées sur des empilements de feuillets Me-O, comme les phases de Sillen (1) et les phases d'Aurivillius (2) $[B_iO_2]^{2+}$ $[A_{x-1}B_xO_{3x+1}]^{2-}$ dont les propriétés ferroélectriques sont très intéressantes (3).

L'analogie de ces feuillets avec ceux de PbO quadratique nous a amenés à préparer des composés du plomb qui cristallisent dans les structures X_1 et X_1X_2 décrites par Sillen. Les phases X_1 sont constituées de feuillets $[ABiO_2]_n^{n+}$ séparés les uns des autres par un plan d'ions halogénures et ont pour formule générale $ABiO_2X$ (X = Cl, Br ou I; A est un métal bivalent). Une combinaison avec l'antimoine est également connue : $PbSbO_2Cl$ (4). Ces composés sont, soit quadratiques, soit orthorhombiques. Les phases X_1X_2 de formule générale $ABi_3O_4X_3$ et de structure quadratique, ont des feuillets $(ABi_3O_4)_n^{3n+}$ séparés alternativement par un et deux plans d'ions halogénures.

Nous avons donc préparé les phases X_1 suivantes : $PbSbO_2X$ et $PbBiO_2X$, avec X = Cl, Br ou I. Deux modes opératoires ont été utilisés qui conduisent aux mêmes résultats. Dans une première méthode, nous avons chauffé directement les mélanges Bi_2O_3 (ou Sb_2O_3)+PbO+PbX_2 en ampoule de verre scellée sous vide environ 15 h à 500°C. Dans l'autre méthode, nous avons porté les mélanges BiOX + PbO à 800°C et SbOX + PbO à 550°C dans des ampoules scellées sous vide, respectivement en silice et en verre. En chemisant les ampoules utilisées avec des matériaux réfractaires différents (Pt, Al_2O_3, etc.), nous nous sommes assurés que les réactions secondaires (exemple : réaction sur le verre ou la silice) étaient entièrement négligeables et que nous obtenions uniquement les phases $PbMO_2X$. Les produits obtenus se présentent sous forme de poudres vertes, jaunes ou oranges qui ont été analysées par diffraction X avec la méthode Seeman-Bohlin : $PbSbO_2Cl$ et $PbSbO_2Br$ sont orthorhombiques

et présentent un diagramme de poudre isotype de celui de la nadorite ([4]), groupe D_{2h}^{17}. Les quatre autres combinaisons sont quadratiques et isotypes des phases X_1 de Sillen ([5]), groupe D_{4h}^{17}. Les paramètres affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du test de Student, avec un seuil de probabilité de 5 %, sont donnés dans un tableau où figurent également les distances calculées entre les oxygènes d'un feuillet $(PbMO_2)_n^{n+}$, (M = Bi ou Sb); celles-ci prennent une ou deux valeurs suivant que la structure est quadratique ou orthorhombique. L'axe c est pris perpendiculairement à ces feuillets, selon la convention de Sillen. Dans les structures orthorhombiques a et b correspondent aux distances de répétition des ions Pb^{2+} et M^{3+}; dans ce cas $d_{(O-O)} = (1/2)a$ et $(1/2)b$.

Dans les structures quadratiques, la maille élémentaire est plus petite du fait de la symétrie et $d_{(O-O)} = a/\sqrt{2}$.

Nous remarquons, lorsque la composition est un peu modifiée par augmentation de la proportion d'oxyde, que les deux systèmes Pb-Sb-O-X (X = Cl ou Br), présentent une phase quadratique qui apparaît pure pour la composition $PbSbO_{2,125}X_{0,75}$. Le cliché de poudre est alors identique à celui des phases X_1, à l'exception de faibles raies de surstructure correspondant à des valeurs multiples du paramètre a de la structure quadratique. Les valeurs de a et c sont données dans le tableau.

Nous avons également préparé quelques phases X_1X_2, de formule $PbBi_3O_4X_3$ avec (X = Cl, Br ou I) en portant, soit les mélanges $PbBiO_2X + 2\,BiOX$ ou $Bi_2O_3 + BiOX + PbX_2$ à 550°C en ampoule de verre scellée sous vide. La première méthode nous a permis d'obtenir par refroidissement lent des monocristaux correspondant à la phase $PbBi_3O_4X_3$, en forme de plaquettes, jaunes pour l'oxychlorure, vertes pour l'oxybromure, et rouges pour l'oxyiodure. Les paramètres obtenus par diagramme de poudre et confirmés par la méthode du cristal tournant, sont donnés dans le tableau.

Il est *a priori* intéressant de chercher si ces composés, dont les structures sont très analogues, vérifient des relations cristallochimiques simples. En fait, il est possible d'en trouver plusieurs, comme par exemple les relations d'additivité des volumes moléculaires dans les phases complexes de Sillen [([6]), ([7])]. La principale de celles que nous avons observées pour les composés étudiés ici concerne la variation linéaire du volume occupé par deux groupes $APbO_2X$ en fonction du volume de deux ions halogénures; les points correspondant aux composés du bismuth, aux phases quadratiques de l'antimoine, aux phases orthorhombiques de l'antimoine se disposent sur trois droites, pratiquement parallèles. Il en résulte en première approximation qu'un même feuillet conserve le même volume quel que soit l'halogène. Nous pouvons en déduire par extrapolation le volume occupé par un feuillet $(APbO_2)^+$: 78,2 $(Å)^3$ pour $(PbBiO_2)^+$, 76,3 $(Å)^3$ pour les composés quadratiques de l'antimoine et 73,8 $(Å)^3$ pour les composés orthorhombiques.

TABLEAU.

Composés.	Structures.	*a*.	*b*.	*c*.	Nombre de molécules par mailles.	Distances O—O.
$PbSbO_2Cl$	Orthorhombique	5,605 ± 0,004	5,451 ± 0,003	12,255 ± 0,006	4	2,802 selon *a* 2,725 » *b*
$PbSbO_2Br$	»	5,668 ± 0,003	5,498 ± 0,003	12,678 ± 0,006	4	2,834 » *a* 2,749 » *b*
$PbSbO_2I$	Quadratique	4,018 ± 0,002	–	13,68 ± 0,01	2	2,841
$PbBiO_2Cl$	»	3,945 ± 0,002	–	12,45 ± 0,01	2	2,789
$PbBiO_2Br$	»	3,993 ± 0,003	–	12,82 ± 0,02	2	2,823
$PbBiO_2I$	»	4,054 ± 0,002	–	13,59 ± 0,01	2	2,867
$PbSbO_{2,125}Cl_{0,75}$	»	3,911 ± 0,002	–	12,45 ± 0,01	2	2,765
$PbSbO_{2,125}Br_{0,75}$	»	3,951 ± 0,001	–	12,899 ± 0,007	2	2,794
$PbBi_3O_4Cl_3$	»	3,91	–	27,05	2	2,76
$PbBi_3O_4Br_3$	»	3,95	–	28,74	2	2,79
$PbBi_3O_4I_3$	»	4,02	–	32,01	2	2,84

Cette conclusion peut également s'étendre aux phases $X_1 X_2$. Le volume occupé par un feuillet $(Pb_{1/2}Bi_{3/2}O_2)^{3/2+}$ est alors de 70,7 $(\text{Å})^3$ valeur qui peut être comparée raisonnablement aux précédentes en tenant compte du rayon de l'ion Bi^{3+} plus faible que celui de Pb^{2+}.

(*) Séance du 19 janvier 1970.

(1) L. G. Sillen, *Die Naturwissenschaften*, 30, 1942, p. 318-324.
(2) B. Aurivillius, *Arkiv för Kemi*, 1, 1949, p. 463-480 et 499-512; 2, 1950, p. 519-527.
(3) E. C. Subbarao, *J. Phys. Chem. Soiids*, 23, 1962, p. 665-676.
(4) L. G. Sillen et L. Melander, *Z. Krist.*, 103, 1941, p. 420-430.
(5) L. G. Sillen, *Die Naturwissenschaften*, 26, 1938, p. 612-613.
(6) L. G. Sillen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 246, 1941, p. 115-130.
(7) L. G. Sillen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 248, 1941, p. 121-134.

((*Laboratoire de Chimie minérale industrielle,*
Faculté des Sciences,
esplanade de la Paix,
14-Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de l'oxyde double* $CaNbO_2$ *du niobium* (IV) *et d'une variété cubique du niobate* $Ca_2Nb_2O_7$. Note (*) de MM. **Jules Lamure** et **Jean-Louis Colas**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des réactions entre Nb_2O_5 et CaF_2 a mis en évidence une nouvelle variété du niobate $Ca_2Nb_2O_7$: cubique (a = 10,37 Å) de type pyrochlore et isotype de $Ca_2Ta_2O_7$. L'oxyde double encore inédit $CaNbO_3$ du niobium (IV), orthorhombique (a = 5,56 Å; b = 5,77 Å; c = 8,016 Å), du type pérovskite déformée, isotype de $CaTiO_3$ et $CaMoO_3$ a été obtenu par réaction de NbO_2 avec CaO.

Dans le cadre d'une étude sur les réactions entre CaF_2 et les oxydes des métaux de transition, nous avons considéré le comportement de Nb_2O_5. Les expériences ont été faites entre 1100 et 1350°C avec des mélanges de CaF_2 et de Nb_2O_5 dont le rapport moléculaire $R = CaF_2/Nb_2O_5$ était compris entre 0,5 et 1, sous atmosphère d'argon désoxygéné. Le chauffage a été maintenu pendant 48 h.

Dans tous les cas nous avons constaté la libération totale du fluor à l'état élémentaire et la réduction d'une partie de Nb_2O_5 en NbO_2, NbO ou même Nb suivant la température et la valeur de R. Le fluorure se comporte donc en réducteur. La formation de combinaisons entre le fluor et le niobium n'a jamais été constatée.

Parallèlement CaO formé s'unit à l'excès de Nb_2O_5 non réduit pour former un ou deux niobates dont la nature et les proportions dépendent en grande partie de R tandis que la formation de NbO_2, NbO ou Nb est conditionnée principalement par la température.

Nous avons identifié $CaNb_2O_6$ orthorhombique ([1]), $Ca_2Nb_2O_7$ sous une variété nouvelle qui est décrite plus loin et le niobate orthorhombique antérieurement considéré comme étant $Ca_3Nb_2O_8$ [([1]), ([3])], mais que l'étude récente du système Nb_2O_5—CaO a montré être en réalité une forme orthorhombique de $Ca_4Nb_2O_9$ ([4]).

Des réactions du même genre ont d'ailleurs été rencontrées avec tous les oxydes étudiés. Il semble peu probable que la réduction de Nb_2O_5 conduise en premier lieu à Nb et que les phases NbO_2 et NbO soient formées secondement par réaction du niobium avec l'excès de Nb_2O_5, comme cela a été observé au cours de la réduction de Nb_2O_5 par CaH_2 ([5]).

En effet, si on fait réagir directement NbO_2 avec CaF_2 on obtient encore à côté de NbO ou Nb la formation de niobates, ce que le mécanisme ci-dessus ne saurait expliquer.

De plus, pensant pouvoir former un oxyde double de Nb (IV) et de Ca nous avons chauffé entre 1200 et 1350° des mélanges équimoléculaires de NbO_2 et de CaO, mais le résultat a toujours été un mélange de niobates et de NbO ou Nb. L'oxydation comme la réduction de Nb (IV) ne pouvant être attribuées à CaO, il faut plutôt admettre que NbO_2 se dismute.

Par contre, à 1200° avec un rapport moléculaire CaO/NbO_2 au moins égal à 2 nous avons effectivement obtenu la formation de l'oxyde double $CaNbO_3$ encore inédit. Toutefois nous ne pouvons pas donner les raisons de la stabilisation du degré d'oxydation 4 + par l'excès de CaO qu'on retrouve à l'état libre.

LE NIOBATE $Ca_2Nb_2O_7$ CUBIQUE. — Deux variétés de $Ca_2Nb_2O_7$ sont déjà connues : une forme monoclinique ($a = 13,36$ Å; $b = 5,50$ Å; $c = 7,70$ Å; $\beta = 98°25'$) ([1]) et une forme orthorhombique ($a = 3,849$ Å; $b = 26,46$ Å; $c = 5,49$ Å) ([2]). Jongejan ([4]) au cours de l'étude du système Nb_2O_5—TiO_2—CaO a en outre trouvé une phase cubique contenant 5 % de TiO_2.

La variété obtenue au cours de ce travail est cubique. Nous ne pensons pas qu'elle ait déjà été signalée.

$Ca_2Nb_2O_7$ cubique ($a = 10,37$ Å) est isotype du tantalate cubique $Ca_2Ta_2O_7$ ($a = 10,38$) ([6]), il est comme lui du type pyrochlore.

Sa formation a été observée depuis 1100° au cours des réactions entre CaF_2 et Nb_2O_5 ou entre CaO et NbO_2. En chauffant un mélange comprimé de composition $5\,NbO_2 + 4\,CaO$ à 1350° pendant 30 h on l'obtient exempt d'oxydes ou des autres niobates, mais accompagné de niobium.

L'OXYDE DOUBLE $CaNbO_3$. — Cet oxyde double s'obtient par chauffage à 1200° pendant 30 h d'un mélange de composition $NbO_2 + 2\,CaO$. On fait suivre d'un lavage avec de l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer l'excès de chaux. Il est alors pur.

Il a l'aspect d'une poudre bleu noir. Cristallisé dans le système orthorhombique et isotype de $CaTiO_3$ et $CaMoO_3$ il a une structure pérovskite déformée. Ses paramètres sont : $a = 5,56$ Å; $b = 5,77$ Å; $c = 8,016$ Å.

Les constantes cristallographiques des phases étudiées dans ce travail seront publiées prochainement.

(*) Séance du 9 février 1970.

([1]) ROWLAND, BRIGHT et JONGEJAN, *Advances in X-Ray analysis*, 2, *Proc. Conf. Applied X-Ray Anal.*, 7th, Denver, 1958, p. 97.
([2]) BRIXNER et BABCOCK, *Maierial Research Bulletin*, 3, 1968, p. 817.
([3]) IBRAHIM, BRIGHT et ROWLAND, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 1962, p. 329.
([4]) JONGEJAN, *J. Less Common Melals*, 19, 1969, p. 193.
([5]) TOURNÉ, *Ann. Chim.*, [13], 4, 1959, p. 965.
([6]) GASPERIN, *Bull. Soc. franç. Minér. Cristal.*, 83, 1960, p. 1.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Institut Catholique,
12, *rue Cassette*, 75-*Paris*, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de divers facteurs sur la vitesse de dépôt de pyrocarbone au four solaire.* Note (*) de M. **Michel Ducarroir**, présentée par M. Georges Chaudron.

La quantité de carbone pyrolytique déposé à partir de mélanges méthane-hydrogène au foyer d'un four solaire sur une surface solide « front chaud » est étudiée en fonction de différents paramètres : en particulier, la pression partielle d'hydrogène et la température. On observe en fonction de ces deux paramètres l'existence de deux domaines de dépôt.

On trouve dans la bibliographie de nombreuses études sur les dépôts de pyrocarbone [(1) à (4)], mais les conditions expérimentales, variant d'un auteur à l'autre, sont souvent très imprécises et les résultats très dispersés.

Pour ce travail, l'appareillage utilisé, dans son principe analogue à celui réalisé précédemment [(5), (6)] est conçu de façon à pouvoir régler

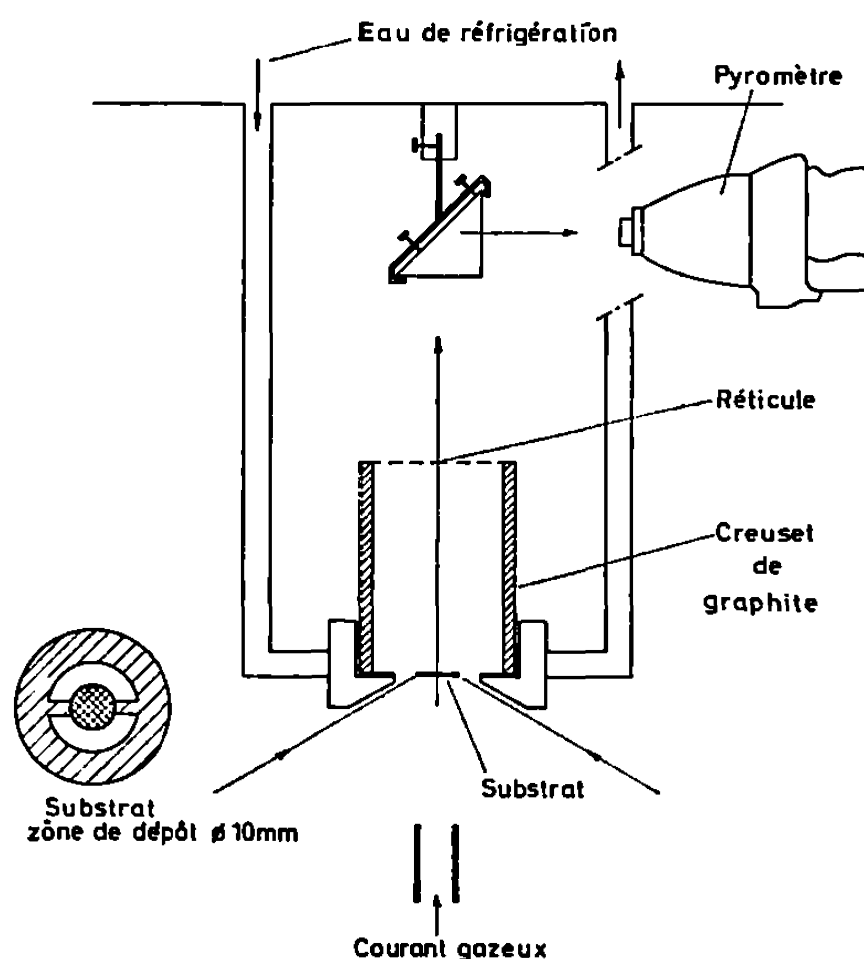


Fig. 1.

et mesurer la température. Les opérations de dépôt de courte durée (temps : 30 mn) sont effectuées sur de fines plaquettes de graphite (*fig.* 1) d'épaisseur comprise entre 0,3 et 0,8 mm, et découpées de manière à permettre un bon écoulement des gaz de dissociation. Un dispositif en cuivre refroidi maintient ces plaquettes au centre d'un ballon dans lequel circule, sous pression atmosphérique, le mélange méthane-hydrogène à dissocier.

La mesure au pyromètre à disparition de filament de la température de la face arrière de l'échantillon en début de réaction, et en présence du mélange réactionnel conduit après corrections à une bonne évaluation de la température de la face avant où s'effectue le dépôt.

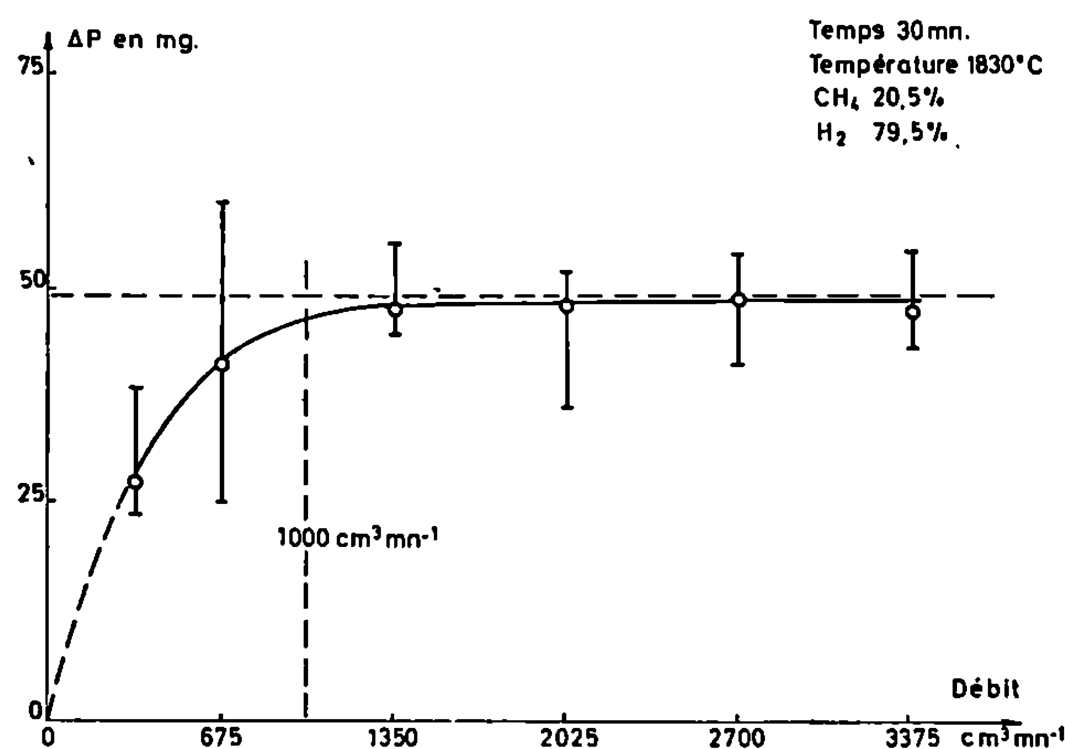


Fig. 2.

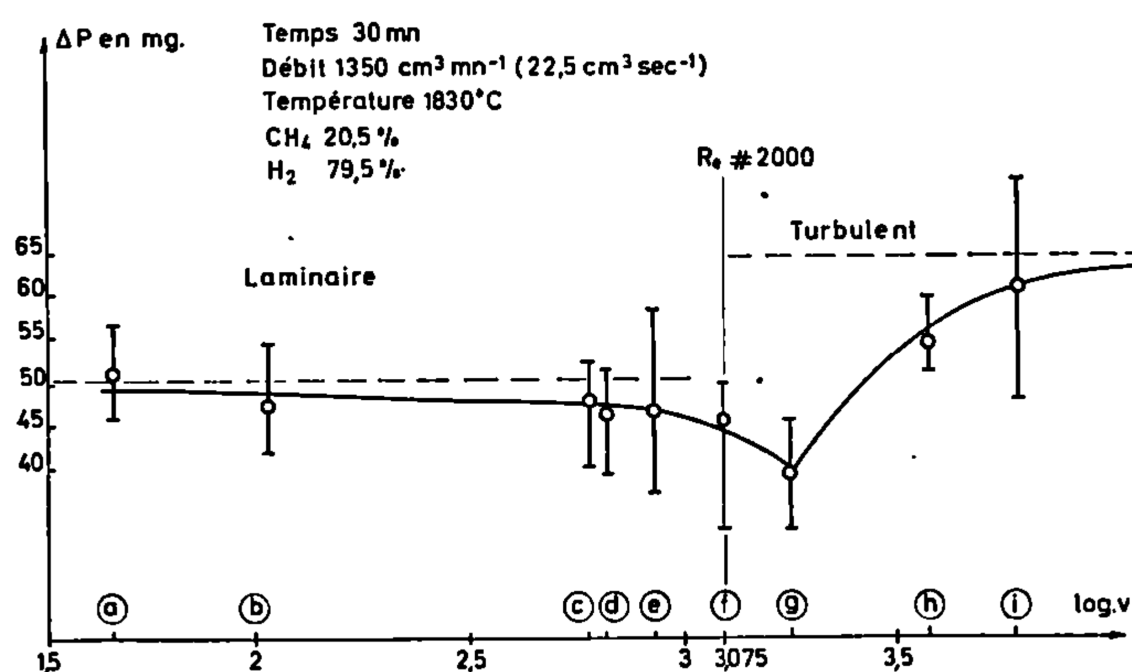


Fig. 3.

1° La vitesse de dépôt augmente rapidement avec le débit total jusqu'à 1000 $cm^3.mn^{-1}$ et devient constante au-delà de cette valeur (*fig.* 2). Au-dessous de 1000 $cm^3.mn^{-1}$, le facteur débit serait donc déterminant pour la vitesse de dépôt. Au-dessus de cette valeur la vitesse de dépôt serait fonction d'autres facteurs.

2° Au moyen de buses de diamètre différent à travers lesquelles s'écoulent les gaz, on peut faire varier à débit fixe leur vitesse linéaire. Il apparaît (*fig.* 3) deux domaines qui correspondent respectivement au régime d'écoulement laminaire et au régime d'écoulement turbulent.

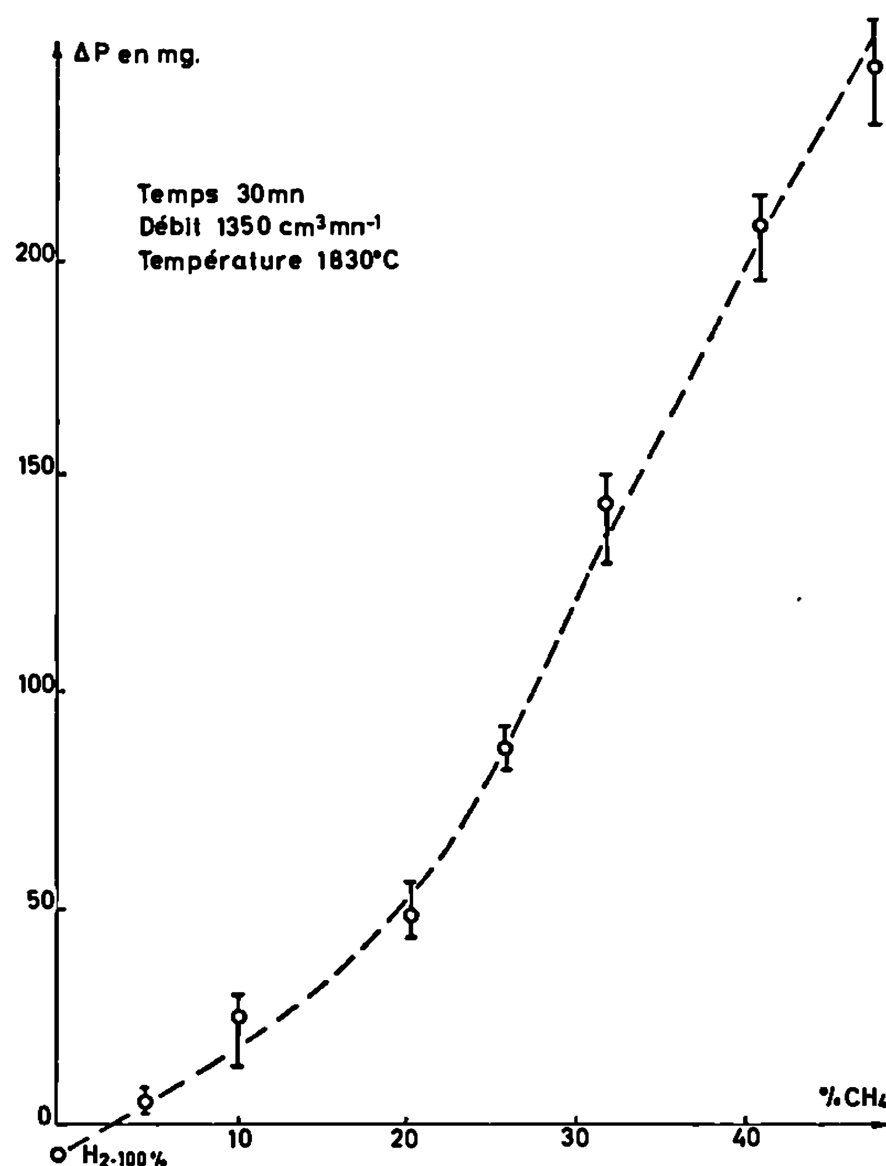


Fig. 4.

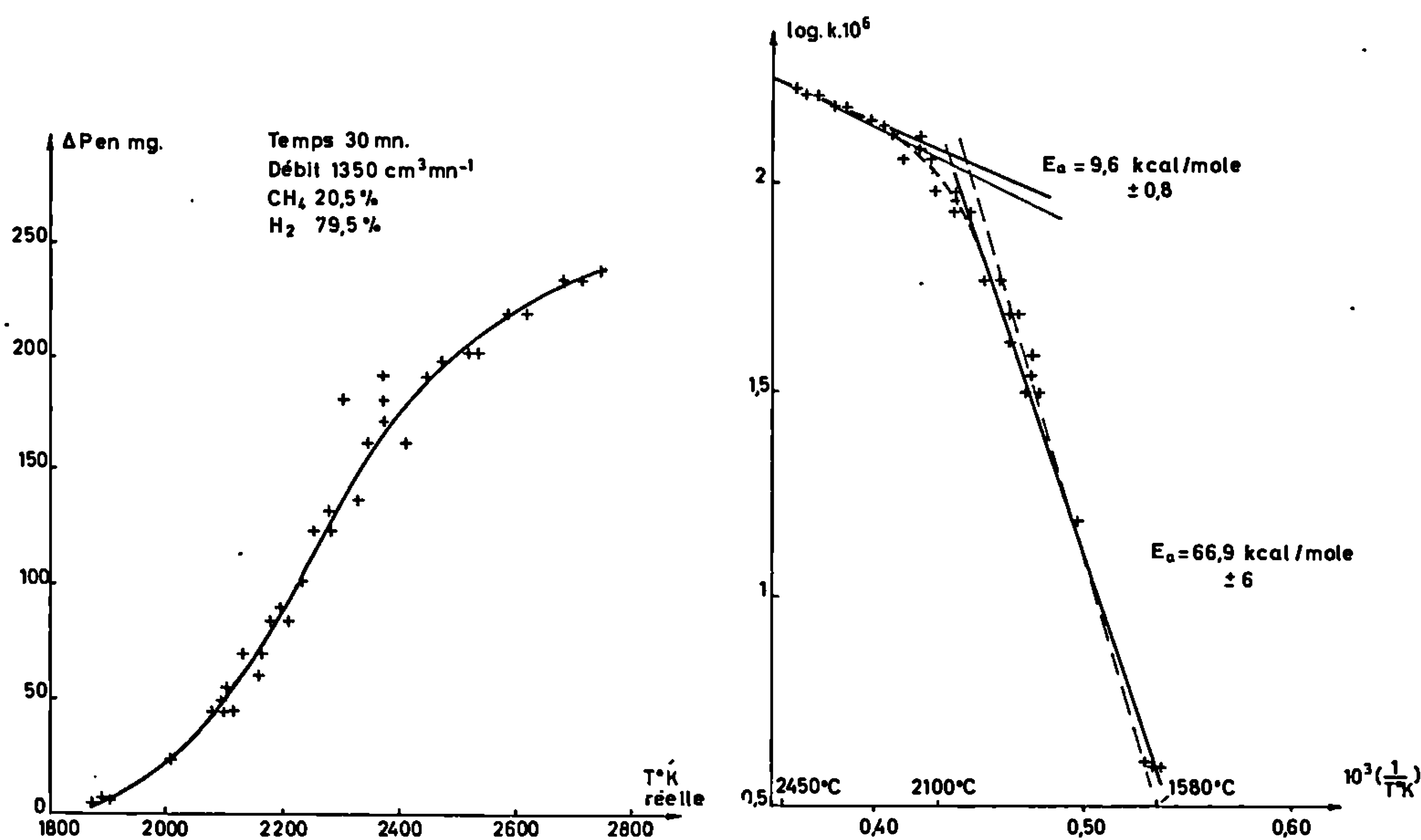


Fig. 5. Fig. 6.

3° Sur la figure 4 on voit l'influence de la pression partielle des constituants du mélange gazeux. L'augmentation de poids, faible du côté des basses teneurs en méthane, devient plus importante et varie linéairement à partir de 25 % de méthane. L'action inhibitrice de l'hydrogène serait

plus forte dans le domaine 25-47,5 % de méthane que dans le domaine 0-25 %.

4° La température est une variable très importante. Dans le domaine 1550-2 450°C, et pour une composition initiale CH_4 20,5 %-H_2 79,5 %, la variation de poids est une courbe en S (*fig.* 5). Si l'on suppose que la variation de poids en fonction du temps est de forme $\Delta P = kt$ ([4]), on peut pour chaque température calculer la constante de vitesse. Dans un diagramme d'Arrhénius ces différentes valeurs s'alignent suivant deux droites (*fig.* 6) dont les pentes respectives représentent l'énergie d'activation apparente et moyenne (E_a) de la réaction de dépôt et de la croissance de pyrocarbone.

On obtient :

— de 1550 à 2 100°C : $E_a \# 67$ kcal/mole;

— de 2100 à 2 450°C : $E_a \# 10$ kcal/mole.

La valeur la plus élevée correspondrait, d'après la théorie de Tardieu de Maleissye et Delbourgo ([7]), à une réaction dont le caractère serait à 89 % hétérogène. Quant à la valeur trouvée dans le domaine 2100-2 450°C, elle est de l'ordre de grandeur des énergies d'activation que l'on obtient quand « l'étape » la plus lente qui impose la cinétique à la réaction globale est la diffusion.

(*) Séance du 16 février 1970.

([1]) *Les carbones*, Groupe français d'Étude des Carbones, 2, 1965, Masson et Cie, Paris.
([2]) P. A. TESNER, *VIIth Symposium International on combustion*, Butterworths, London, 1958, p. 546.
([3]) JI YOUNG CHANG, O. R. N. L. 3764, mars 1965.
([4]) S. YAJIMA, T. HIRAI et T. SATOW, *J. Nucl. Mat.*, 2, 1965, p. 116.
([5]) F. TROMBE et M. DUCARROIR, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 843.
([6]) M. DUCARROIR, *Revue des Hautes températures et Réfractaires*, 5, n° 2, 1968, p. 89.
([7]) J. TARDIEU DE MALEISSYE et R. DELBOURGO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3072.

(*Laboratoire de l'Énergie solaire,*
Centre National de la Recherche Scientifique,
66-*Odeillo, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention des séléniures de chrome simples et mixtes.* Note (*) de MM. **Jacques Descos** et **Jacques M. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

En traitant par un mélange d'hydrogène renfermant 3 % d'hydrogène sélénié des combinaisons organiques ou minérales du chrome, les auteurs obtiennent, dès 500°C, du sesquiséléniure de chrome.
Chauffé en présence d'hydrogène pur, la déséléniuration du séléniure « supérieur » Cr_2Se_3, conduit aux séléniures « inférieurs » Cr_3Se_4 (750°C), Cr_7Se_8 (850°C) et CrSe (850 ou 1000°C).
La séléniuration de composés tels que des chromates ou des vanadates complexes permet également d'obtenir à des températures ne dépassant pas 700°C des séléniochromites ou des séléniovanadites.

La méthode la plus couramment utilisée pour obtenir des séléniures métalliques consiste à faire réagir du sélénium sur un métal mélangés en proportions convenables. L'inconvénient majeur d'un tel procédé, comparable à celui pratiqué pour fabriquer dess ulfures métalliques, réside dans le fait que l'on aboutit souvent à une réaction incomplète malgré la mise en œuvre d'un protocole opératoire laborieux comportant des recuits prolongés à des températures élevées.

Quoique plus rarement employée, l'action de l'hydrogène sélénié sur une combinaison métallique a été préconisée par certains auteurs [([1]), ([2]), ([3])]. Toutefois bien des avantages de cette réaction gaz-solide ne sont pas mis à profit si, par exemple, la séléniuration est effectuée sur un composé bien cristallisé et par conséquent peu réactif comme un oxyde métallique. En outre, la formation des séléniures peut être perturbée par la présence de proportions notables de sélénium libre provenant, soit de la dissociation de l'hydrogène sélénié, soit d'une combinaison incomplète entre l'hydrogène et le sélénium.

A la suite des recherches de notre Laboratoire relatives à l'obtention de sulfures simples ([4]) et mixtes [([5]), ([6])] des éléments de transition par décomposition de sels organiques ou minéraux convenablement choisis en présence d'hydrogène sulfuré, il nous a paru intéressant d'étendre une telle méthode à la préparation de séléniures métalliques. La présente Note résume les résultats obtenus en soumettant des composés du chrome à une pyrolyse dans une atmosphère renfermant de l'hydrogène sélénié. Nous disposions de données récentes sur les caractéristiques structurales des séléniures de chrome [([7]) à ([11])]; en outre il était intéressant de comparer la formation des séléniures avec celle des sulfures de chrome précédemment étudiée par Vallet ([12]).

Nous avons tout d'abord examiné la synthèse de l'hydrogène sélénié à partir de ses éléments de manière à pouvoir réaliser nos séléniurations

en l'absence de vapeurs de sélénium libre. C'est précisément en examinant les caractéristiques thermodynamiques [([13]), ([14])] de l'équilibre



$$H_2 + 1/2\,Se_2 \rightleftharpoons H_2Se$$

que nous avons pu fixer les conditions opératoires ([15]) pour obtenir un courant gazeux d'hydrogène renfermant 3 % en volume d'hydrogène sélénié combiné à 98 %.

Traités par de tels mélanges gazeux, des combinaisons minérales telles que l'oxyde hydraté de chrome ou des complexes organiques comme l'oxalate complexe $(NH_4)_3\,[Cr(C_2O_4)_3]$, conduisent dès 500°C à un résidu de composition $CrSe_{1,51}$, doué d'une bonne organisation cristalline correspondant à un réseau de symétrie rhomboédrique identifiable sans ambiguïté avec celui du sesquiséléniure, Cr_2Se_3. Nous avons remarqué en outre qu'une telle phase se formait beaucoup plus difficilement ou parfois même incomplètement lorsque nous opérions dans un courant gazeux renfermant des proportions notables de vapeur de sélénium ou si nous soumettions à la séléniuration un composé peu réactif comme le sesquioxyde, α-Cr_2O_3 bien cristallisé.

Soumis à des chauffages en présence d'hydrogène, le sesquiséléniure de chrome perd du sélénium dès 500°C, comme le prouvent les résultats de nos examens analytiques rassemblés dans le tableau; cette élimination est d'autant plus rapide et plus importante que l'on augmente la température et la durée du traitement.

TABLEAU.

Température (°C).	Durée (h).	Composition chimique.	Analyse des phases.
450...........	4	Cr Se 1,48	Cr_2Se_3
450...........	20	Cr Se 1,46	Cr_3Se_4
750...........	4	Cr Se 1,33	Cr_3Se_4
750...........	8	Cr Se 1,32	Cr_3Se_4
750...........	16	Cr Se 1,29	Cr_3Se_4
750...........	20	Cr Se 1,29	Cr_3Se_4
850...........	4	Cr Se 1,26	Cr_3Se_4
850...........	12	Cr Se 1,13	Cr_7Se_8
850...........	16	Cr Se 1,10	Cr Se
850...........	20	Cr Se 1,06	Cr Se
1000...........	4	Cr Se 1,10	Cr Se
1000...........	8	Cr Se 1,07	Cr Se
1000...........	16	Cr Se 1,06	Cr Se + Cr
1000...........	20	Cr Se 1,05	Cr Se + Cr

C'est précisément en agissant judicieusement sur ces deux facteurs que nous avons pu obtenir les séléniures « inférieurs », Cr_3Se_4 à 750°C, Cr_7Se_8 à 850°C et CrSe à 850°C ou 1000°C.

Comme l'avait déjà noté Vallet ([12]) à propos des sulfures c'est bien à des *phases pures* que nous aboutissons en choisissant convenablement les conditions de déséléniuration. En particulier il importe de souligner que les combinaisons Cr_7Se_8 et CrSe ainsi préparées étaient exemptes de chrome métallique, alors que ce dernier existe toujours en proportions plus ou moins importantes dans les solides provenant de la réaction du chrome sur le sélénium.

Signalons que la séléniuration de combinaisons telles que :

— des bichromates $Zn(Py)_4Cr_2O_7$ et $Mn(Py)_4Cr_2O_7$;

— du chromate $(NH_4)Fe(CrO_4)_2$;

— des vanadates $Ni(Py)_4(VO_3)_2$ et $Co(Py)_3(VO_3)_2$;

où Py désigne la pyridine, nous a permis ([15]) de préparer à des températures inférieures à 700°C les séléniochromites MCr_2Se_4 (M = Zn, Mn, Fe) et les séléniovanadites $M'V_2Se_4$ (M' — Ni,Co).

(*) Séance du 24 novembre 1969.

([1]) H. Moissan, *Comptes rendus*, 90, 1880, p. 817.
([2]) E. Hoschek et W. Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1939, p. 49.
([3]) J. Flahaut, *Les éléments des terres rares*, Masson et Cie, Paris, 1969, p. 126.
([4]) E. Vallet et J.-M. Pâris, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 203.
([5]) E. Vallet et J.-M. Pâris, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 772.
([6]) Y. Saikali et J.-M. Pâris, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 566.
([7]) M. Chevreton, *Thèse*, Lyon, 1964.
([8]) M. Chevreton et B. Dumont, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 884.
([9]) R. Kleinberger et R. de Kouchkovsky, *Comptes rendus*, 262, série B, 1966, p. 628.
([10]) P. M. Raccah, R. J. Bouchard et A. Wold, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 1436.
([11]) H. Hahn, C. de Lorent et B. Harder, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 283, 1956, p. 138.
([12]) E. Vallet, *Thèse*, Lyon, 1967.
([13]) J. R. Rawling et J. M. Toguri, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 451.
([14]) H. Rau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 716.
([15]) J. Descos, *Thèse*, Lyon, 1969.

(Chaire de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Phases perovskites oxyfluorées du type* $A^I_2B^I(Y_{1-x}W_x)O_{3x}F_{6-3x}$ (A^I, B^I= *cations alcalins*). Note (*) de MM. ALAIN VÉDRINE, JEAN-PIERRE BESSE et GILBERT BAUD, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes $A^I_2B^IYF_6$-$A^I_2B^IWO_3F_3$ (A^I = Cs, Rb, K; B^I = Rb, K, Na) montre l'existence de solutions solides continues sauf pour A^I = Cs et B^I = Na. La structure cristalline de ces solutions solides est du type pérovskite ordonnée (groupe d'espace *Fm3m*) exception faite pour la phase $Rb_2K(Y_{1-x}W_x)$ avec $0 < x < 0{,}1$ qui présente une structure cubique simple.

Une étude précédente [(1), (2)] sur les pérovskites ordonnées de formule $A^I_2B^IYF_6$ nous a permis de montrer que l'yttrium pouvait être substitué par un cation trivalent de taille beaucoup plus petite (Ga^{3+}) ou par un cation de taille voisine, mais de charge différente (Ca^{2+}). Nous avons pensé qu'il était peut-être possible de remplacer l'yttrium par un cation à la fois de taille et de charge très différentes de celles de ce dernier. Il faut alors compenser l'augmentation des charges positives introduites dans la maille par une augmentation simultanée des charges anioniques qui est obtenue par une substitution partielle des ions fluorures par des ions oxydes.

L'existence des pérovskites oxyfluorées de formule $A^I_2B^IB^{VI}O_3F_3$ (A^I et B^I= cations monovalents; $B^{VI}=Mo^{6+}$ et W^{6+}) (3) a naturellement guidé notre choix vers les cations hexavalents, à la fois petits et très chargés. Nous nous sommes limités ici à l'étude de la substitution de l'yttrium par le tungstène dans les fluorures triples de formule $A^I_2B^IYF_6$.

La préparation de nos produits s'effectue par réaction dans l'état solide à partir des mélanges d'oxydes et de fluorures simples pris en proportions convenables. Ces mélanges, finement broyés et pastillés sous une pression de 10 kbars sont ensuite chauffés sous vide entre 400 et 550°C pendant 24 h. Afin d'obtenir des produits exempts d'impuretés, un nouveau broyage suivi d'un second chauffage dans les mêmes conditions expérimentales que le premier est systématiquement effectué.

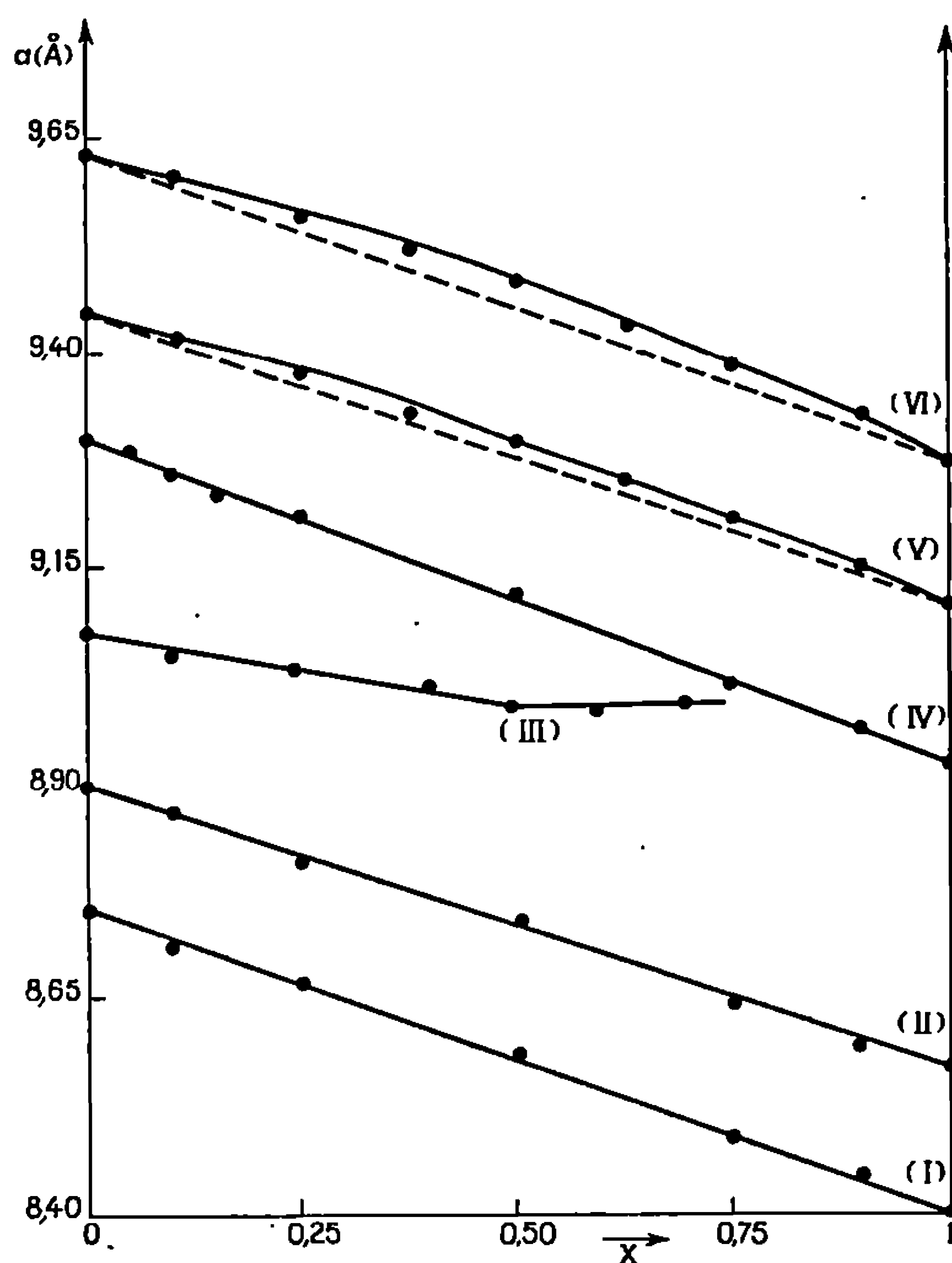
Rappelons d'abord sous forme de tableau les paramètres de maille des composés $A^I_2B^IYF_6$ et $A^I_2B^IWO_3F_3$ qui ont pu être préparés.

TABLEAU.

Composés.	a (Å).	Composés.	a (Å).
Cs_2RbYF_6	$9{,}62_5$	$Cs_2RbWO_3F_3$	$9{,}27_1$
Cs_2KYF_6	$9{,}44_5$	$Cs_2KWO_3F_3$	$9{,}10_8$
Cs_2NaYF_6	$9{,}07_5$	$Cs_2NaWO_3F_3$	N'existe pas
Rb_2KYF_6	$9{,}29_3$	$Rb_2KWO_3F_3$	$8{,}91_7$
Rb_2NaYF_6	$8{,}89_5$	$Rb_2NaWO_3F_3$	$8{,}56_0$
K_2NaYF_6	$8{,}75_3$	$K_2NaWO_3F_3$	$8{,}39_7$

L'étude des systèmes $A^I_2B^IYF_6$-$A^I_2B^IWO_3F_3$ montre l'existence de solutions solides continues, sauf dans le cas particulier du système Cs_2NaYF_6-$Cs_2NaWO_3F_3$, puisque le composé $Cs_2NaWO_3F_3$ n'existe pas (*voir* figure).

Dans ce dernier cas, la moitié seulement des cations Y^{3+} peut être substituée par des ions W^{6+}. La composition limite $Cs_2Na(W_{0,5}Y_{0,5})O_{1,5}F_{4,5}$



Évolution du paramètre de maille a en fonction de la composition chimique x dans les phases $A^I_2B^I(Y_{1-x}W_x)O_{3x}F_{6-3x}$.

Courbe (I) : Phase K_2Na $(Y_{1-x}W_x)O_{3x}F_{6-3x}$;
» (II) : » Rb_2Na $(Y_{1-x}W_x)O_{3x}F_{6-3x}$;
» (III) : » Cs_2Na $(Y_{1-x}W_x)O_{3x}F_{6-3x}$;
» (IV) : » Rb_2K $(Y_{1-x}W_x)O_{3x}F_{6-3x}$;
» (V) : » Cs_2K $(Y_{1-x}W_x)O_{3x}F_{6-3x}$;
» (VI) : » Cs_2Rb $(Y_{1-x}W_x)O_{3x}F_{6-3x}$.

possède un paramètre de maille égal à $8{,}98_7$ Å. Il est intéressant de noter d'autre part que pour cette solution solide de formule $Cs_2Na(Y_{1-x}W_x)O_{3x}F_{6-3x}$ le facteur de tolérance de Goldschmidt passe de $t = 0{,}96_4$ pour $x = 0$ à $t = 0{,}99_8$ pour $x = 0{,}5$, cette dernière valeur étant sensiblement égale à celle au-delà de laquelle on ne doit plus trouver théoriquement de structure pérovskite (les rayons ioniques utilisés étant ceux de Ahrens).

Les différentes solutions solides étudiées suivent la loi de Vegard sauf dans le cas des phases $Cs_2Rb(Y_{1-x}W_x)O_{3x}F_{6-3x}$ et $Cs_2K(Y_{1-x}W_x)O_{3x}F_{6-3x}$.

On constate alors une anomalie négative par rapport à la droite théorique d'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition chimique.

Les phases que nous avons préparées présentent deux types de structures cristallines : structure cubique à faces centrées de pérovskite ordonnée (groupe d'espace F$m3m$) ou structure cubique simple. La structure cubique simple se manifeste seulement dans la phase $Rb_2K(Y_{1-x}W_x)O_{3-x}F_{6-3x}$. Le composé Rb_2KYF_6 qui est cubique simple [1], impose sa structure cristalline sur un domaine très restreint de la solution solide de $x = 0$ à $x = 0,1$. Il est possible qu'une faible rotation des octaèdres de fluor autour d'un axe ternaire du cube soit la cause de cette légère déformation de la maille pérovskite idéale [4].

Il est intéressant de noter d'autre part que pour les solutions solides présentant la structure pérovskite ordonnée, les atomes d'yttrium et de tungstène ne semblent pas se classer dans les sites octaédriques. Ce phénomène est d'autant plus étonnant que toutes les conditions (différence de charge, différence de taille) semblent réunies pour que s'établisse un ordre supplémentaire.

Il est enfin remarquable de constater que le tungstène, bien que de charge et de taille très différentes de celles de l'yttrium se substitue à celui-ci en toutes proportions (à condition toutefois que la valeur correspondante du facteur de tolérance de Goldschmidt soit comprise entre 0,8 et 1,0). La différence de charge semble même être un facteur favorisant la substitution. En effet, bien que la comparaison entre phases pérovskites fluorées et oxyfluorées ne soit pas très rigoureuse, l'étude du système Cs_2KYF_6-Cs_2KGaF_6 [3] montre que le gallium, de même taille que le tungstène, ne peut coexister en toutes proportions avec l'yttrium dans les sites de coordinence 6.

Un travail actuellement en cours étend cette étude aux substitutions de l'yttrium dans les pérovskites $A^I_2B^IYF_6$ par d'autres cations hexavalents (de l'uranium au chrome) ainsi que par des cations penta et tétravalents.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) J. P. Besse, M. Capestan et A. Védrine, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 764.

(2) A. Védrine, J. P. Besse, G. Baud et M. Capestan, *Rev. Chim. minér.* (à paraître).

(3) G. Pausewang et W. Rudorff, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 364, nos 1-2, 1969, p. 69.

(4) H. Bode et E. Voss, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 290, 1957, p. 1.

(*Service de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
17, *rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les réactions par voie sèche de 25 à 200°C entre les chlorures neutres et l'oxyde ou l'hydroxyde cuivriques* (1). Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy**, **Anne-Marie Goreaud** et M. **Michel Goreaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des réactions de l'hydroxyde et de l'oxyde cuivriques sur le chlorure dihydraté à 25 et 50°C (2), a été poursuivie en prolongeant la durée des essais et en faisant varier la température jusqu'à 200°C. Elle a par ailleurs été étendue aux système initiaux $CuCl_2—Cu(OH)_2$ et $CuCl_2—CuO$.

Les analyses chimiques et radiocristallographiques nous ont permis de retrouver les deux composés précédemment décrits $2\,CuCl_2$, $5\,Cu(OH)_2$, H_2O et $2\,CuCl_2$, $Cu(OH)_2$, $2\,H_2O$ dont nous avons confirmé ou précisé les formules, et de mettre en évidence les sels $2\,CuCl_2$, $Cu(OH)_2$; $CuCl_2$, $Cu(OH)_2$ et $CuCl_2$, CuO.

Ces divers composés se présentent le plus souvent sous forme de mélanges contenant des chlorures neutres, de l'hydroxyde ou de l'oxyde. Pour les isoler et les définir nous avons choisi les zones où ils ne se formaient qu'en présence de chlorure cuivrique. Après élimination de celui-ci par l'alcool, nous avons pu obtenir des paliers de composition fixe auxquels correspondaient des radiogrammes caractéristiques.

Nous avons précédemment établi la formule du composé $2\,CuCl_2$, $5\,Cu(OH)_2$, H_2O (2) qui présente de telles zones de formation à 25°C après une durée variant de 8 jours à 18 mois, lorsqu'il est formé à partir de mélanges de $CuCl_2$, $2\,H_2O$ et $Cu(OH)_2$ ayant une teneur en hydroxyde moindre que 60 %.

Rappelons que le sel est orthorhombique, de paramètres $a = 6{,}892$ Å, $b = 9{,}080$ Å, $c = 6{,}055$ Å de groupe spatial P*nam*.

La densité observée 3,41 fixe le contenu de la maille à $2\,CuCl_2$, $5\,Cu(OH)_2$, H_2O, ce qui implique une densité théorique de 3,394 (3).

Nous avions attribué à un sel moins basique, formé à 50°C à partir de mélanges de teneur relativement faible en hydroxyde ou en oxyde, la composition $2\,CuCl_2$, $1{,}1 \pm 0{,}1\,Cu(OH)_2$, $2\,H_2O$ d'après des analyses effectuées au bout de 18 mois.

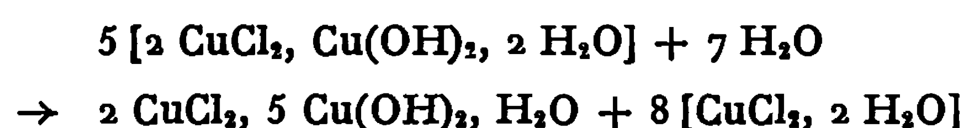
Ce composé peut apparaître jusqu'à 150°C, toutefois il se déshydrate à cette température. De 75 à 100°C la durée des essais ne doit pas dépasser 5 jours. Nous avons particulièrement suivi l'action sur le chlorure dihydraté de l'hydroxyde qui réagit plus facilement que l'oxyde. Les résultats analytiques sont portés sur le tableau I.

Les moyennes des rapports $Cu/Cl = 0{,}761$ et $H_2O/Cl = 0{,}756$ sont voisines de 0,750 et 0,750 valeurs théoriques correspondant à la formule $2\,CuCl_2$, $Cu(OH)_2$, $2\,H_2O$ que nous adopterons.

TABLEAU I.

75°C.				100°C.			
$Cu(OH)_2$ (g%).	Durée.	Cu/Cl.	H_2O/Cl.	$Cu(OH)_2$ (g%).	Durée.	Cu/Cl.	H_2O/Cl.
15.....	20 h	0,759	0,756	15.....	6 h	0,759	0,765
	3 j	0,756	0,764		5 j	0,764	0,748
17,5...	20 h	0,758	0,763		6 j	0,760	0,752
20.....	4 j	0,768	0,753	20.....	5 j	0,764	0,750

L'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques ainsi que celui précédemment trouvé (2) peuvent s'expliquer par la présence de faibles quantités de $2\,CuCl_2$, $5\,Cu(OH)_2$, H_2O, non décelées par les rayons X, qui seraient produites pendant le lavage à l'alcool et la dessiccation à l'air d'après la réaction :



$$5\,[2\,CuCl_2,\ Cu(OH)_2,\ 2\,H_2O] + 7\,H_2O$$
$$\rightarrow\ 2\,CuCl_2,\ 5\,Cu(OH)_2,\ H_2O + 8\,[CuCl_2,\ 2\,H_2O]$$

Le chlorure neutre est entraîné au cours du lavage et le sel le plus basique persiste à côté du sel à isoler.

Le sel $2CuCl_2$, $Cu(OH)_2$, $2H_2O$ est triclinique (4), $a = 8{,}412$ Å, $b = 9{,}078$ Å, $c = 7{,}370$ Å, $\alpha = 111°{,}79$, $\beta = 113°{,}50$, $\gamma = 60°{,}02$, de groupe spatial P_1 ou $P\bar{1}$; avec deux molécules par maille, la densité calculée 3,062 est en bon accord avec la valeur expérimentale 3,056.

Le chlorure $2\,CuCl_2$, $Cu(OH)_2$ apparaît pour les mêmes proportions d'hydroxyde ou d'oxyde que $2\,CuCl_2$, $Cu(OH)_2$, $2\,H_2O$, à température plus élevée ou au bout de plus longue durée. Il présente en particulier une zone de formation après 6 mois à 100°C, à partir du système $CuCl_2$, $2\,H_2O$-$Cu(OH)_2$ titrant moins de 25 % d'hydroxyde. Il s'hydrate au cours du lavage à l'alcool. Il est plus facile de le préparer par dessiccation du sel $2\,CuCl_2$, $Cu(OH)_2$, $2\,H_2O$ pur.

Les analyses ont donné des rapports Cu/Cl et H_2O/Cl respectivement égaux à $0{,}753 \pm 0{,}005$ et $0{,}263 \pm 0{,}005$ après 6 jours à 150°C, à $0{,}753 \pm 0{,}005$ et $0{,}256 \pm 0{,}005$ au bout de 6 jours à 180°C, ce qui est en bon accord avec les rapports théoriques 0,750 et 0,250.

Le composé $CuCl_2$, $Cu(OH)_2$ a été obtenu à 75°C au bout de 5 jours à partir du système $CuCl_2$, $2\,H_2O$-CuO titrant 22 à 32 % d'oxyde. Après élimination du chlorure en excès par l'alcool, les rapports expérimentaux $1{,}000 \pm 0{,}007$ et $0{,}498 \pm 0{,}02$ sont égaux aux valeurs théoriques 1,000 et 0,500. La réaction de $CuCl_2$ et de $Cu(OH)_2$, pris en proportions stœchiométriques, effectuée en tubes scellés à raison de 2 jours à 200°C, conduit à des résultats identiques; ce mode de préparation a été précédemment donné par Feitknecht et Maget (5) qui ont opéré à 270°C, à partir de $CuCl_2$, $2\,H_2O$ et CuO.

TABLEAU II.

<table>
<tr><th>$Cu(OH)_2$
g %</th><th>25°C
18 mois</th><th>50°C
18 mois</th><th>100°C
6 mois</th><th>200°C
1 mois</th></tr>
<tr><td></td><td rowspan="7">$2CuCl_2,5Cu(OH)_2,H_2O$
$CuCl_2,2H_2O$</td><td>$2CuCl_2,Cu(OH)_2,2H_2O$
$CuCl_2$</td><td rowspan="2">$2CuCl_2,Cu(OH)_2$
$CuCl_2$</td><td rowspan="4">$CuCl_2,CuO$
$CuCl_2$</td></tr>
<tr><td>10</td><td rowspan="6">$2CuCl_2,Cu(OH)_2,2H_2O$
$2CuCl_2,Cu(OH)_2$
$2CuCl_2,5Cu(OH)_2,H_2O$
$CuCl_2$</td></tr>
<tr><td>20</td><td>$2CuCl_2,Cu(OH)_2$</td></tr>
<tr><td>30</td><td rowspan="2">$2CuCl_2,Cu(OH)_2$
$2CuCl_2,5Cu(OH)_2,H_2O$</td></tr>
<tr><td>40</td><td rowspan="5">$CuCl_2,CuO$
CuO</td></tr>
<tr><td>50</td><td>$2CuCl_2,5Cu(OH)_2,H_2O$
$CuCl_2,Cu(OH)_2$</td></tr>
<tr><td></td><td rowspan="2">$2CuCl_2,5Cu(OH)_2,H_2O$</td></tr>
<tr><td>60</td><td rowspan="2">$2CuCl_2,5Cu(OH)_2,H_2O$
$Cu(OH)_2$</td><td rowspan="2">$2CuCl_2,5Cu(OH)_2,H_2O$
$Cu(OH)_2$
CuO</td></tr>
<tr><td>70
80</td><td>$2CuCl_2,5Cu(OH)_2,H_2O$
CuO</td></tr>
</table>

Les distances réticulaires trouvées correspondent exactement à celles calculées d'après le système cristallin, donné par Y. Iitaka, S. Locchi et H. R. Oswald [6], qui est monoclinique de paramètres : $a = 5{,}55_8$ Å, $b = 6{,}67_1$ Å, $c = 6{,}12_7$ Å, $\beta = 114°53'$; groupe spatial C^5_{2h}-$P2_1/a$.

Au-dessus de 150°C, la phase stable est l'oxychlorure Cu_2OCl_2 qui se trouve en présence de $CuCl_2$ ou de CuO suivant que les mélanges initiaux titrent moins ou plus de 37% d'oxyde, limite qui correspond à la stœchiométrie de la réaction $CuCl_2 + CuO \rightarrow CuCl_2, CuO$. Ce sel ne semble pas avoir été obtenu jusqu'ici par ce mode de synthèse [7].

Nous avons trouvé au bout de 1 an, après lavage à l'alcool et dessiccation à 200°C, pour les mélanges titrant de 5 à 30% d'oxyde, les rapports

$$Cu/Cl = 1{,}023 \pm 0{,}005 \quad \text{et} \quad H_2O/Cl = 0{,}02 \pm 0{,}05$$

qui ont permis d'identifier ce composé. S'il est préparé par déshydratation de $CuCl_2, Cu(OH)_2$, pendant 5 jours à 200°C, les résultats analytiques concordent exactement avec les valeurs théoriques.

Ce sel est orthorhombique [4], de paramètres $a = 9{,}511$ Å, $b = 9{,}688$ Å, $c = 7{,}534$ Å; groupe spatial F *ddd*, Z = 8.

La densité trouvée 3,81 diffère assez sensiblement de la valeur calculée 4,09, ce qui suppose une structure imparfaite.

Une étude détaillée ([8]) montrera que ces divers composés peuvent apparaître dans des conditions très variées. A titre d'exemple nous avons groupé sur le tableau II les résultats obtenus au cours d'essais de longue durée, à partir du système $CuCl_2$, 2 H_2O-$Cu(OH)_2$ dont la teneur en eau est susceptible de satisfaire à la formation des sels les plus hydratés.

L'effet de la température sur l'évolution des réactions est primordial; on observe en effet successivement de 25 à 200°C la formation de sels de moins en moins riches en eau. L'accroissement de la proportion d'hydroxyde se manifeste à 50 et 100°C, provoquant l'apparition de composés de plus en plus basiques.

La nature des composés et leur évolution en fonction des divers facteurs sont analogues si l'on opère à partir d'autres systèmes initiaux que $CuCl_2$, 2 H_2O-$Cu(OH)_2$, toutefois les réactions se ralentissent à mesure que la teneur en eau est plus faible et que l'apport d'eau atmosphérique doit intervenir. Le chlorure 2 $CuCl_2$, 5 $Cu(OH)_2$, H_2O était obtenu au bout de quelques jours, quelles que soient les proportions initiales de chlorure dihydraté et d'hydroxyde; en remplaçant ce dernier par l'oxyde, des traces du sel 2 $CuCl_2$, $Cu(OH)_2$, 2 H_2O subsistent encore après 4 ans dans les mélanges pauvres en oxyde. A 200°C, l'oxychlorure n'est formé qu'au bout d'un mois à partir du système $CuCl_2$-CuO, alors qu'il apparaît au bout de 1 jour si les couples de réactifs contiennent de l'eau.

Les chlorures basiques cuivriques formés par voie sèche, en vase ouvert, à partir des sels neutres et de l'hydroxyde ou l'oxyde sont donc des espèces définies dont la nature dépend des proportions des constituants, de la température et du temps. Les sels 2 $CuCl_2$, $Cu(OH)_2$, 2 H_2O; 2 $CuCl_2$, $Cu(OH)_2$ et $CuCl_2$, $Cu(OH)_2$ se présentent le plus souvent comme intermédiaires dans la formation des composés stables 2 $CuCl_2$, 5 $Cu(OH)_2$, H_2O et Cu_2OCl_2.

(*) Séance du 9 février 1970.

([1]) Cette Note recouvre en partie le travail de Thèse de Doctorat d'État de M. Goreaud.

([2]) L. Walter-Lévy, A. M. Goreaud et M. Goreaud, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1314.

([3]) Une indexation plus rigoureuse des équidistances réticulaires que celle précédemment donnée ([2]) montrera le parfait accord des valeurs trouvées et calculées ([8]).

([4]) Déterminé par P. M. de Wolff et J. W. Visser, Institut de Physique appliquée, TNO-TH, Delft, Pays-Bas.

([5]) W. Feitknecht et K. Maget, *Helv. chim. Acta*, 32, 1949, p. 1639.

([6]) Y. Iitaka, S. Locchi et H. R. Oswald, *Helv. chim. Acta*, 44, 1961, p. 2095.

([7]) Il a été formé par action d'un courant d'oxygène sur $CuCl_2$ entre 300 et 450° par K. Jellinek et A. Rudat, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 155, 1926, p. 73.

([8]) A paraître *Bull. Soc. chim. Fr.* et *Thèse* de M. Goreaud, Caen, 1970.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, Esplanade de la Paix, 14-Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale des orthothiogermanates de calcium et de strontium* Ca_2GeS_4, Sr_2GeS_4. Note (*) de MM. **Michel Ribes**, **Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude structurale de Ca_2GeS_4 et Sr_2GeS_4 a été conduite à partir des diagrammes de diffraction X sur poudre, pour les deux combinaisons et également sur monocristal pour la seconde.

Les constantes cristallographiques de leurs mailles respectives sont données. Pour Ca_2GeS_4 les positions atomiques et les valeurs des longueurs des liaisons sont présentées.

Dans une Note précédente [1] nous indiquons le mode de préparation et quelques propriétés chimiques des orthothiogermanates de calcium et de strontium. Nous nous proposons ici de présenter les résultats de leur étude structurale.

A. Étude structurale de Ca_2GeS_4. — G. Rocktäschel, W. Ritter et A. Weiss [2] indiquent que ce composé cristallise dans le système orthorhombique et est isotype de l'olivine.

Nous avons abordé notre étude à partir des seules données des diagrammes de diffraction X sur poudre.

Une méthode automatique d'affinement des paramètres [3] nous permet d'obtenir avec une bonne précision les paramètres de la maille cristalline

$$a = 13,607 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$b = 8,184 \pm 0,006 \text{ Å},$$
$$c = 6,300 \pm 0,006 \text{ Å}.$$

L'examen des différentes conditions d'extinction donne comme groupe d'espace possible $D_{2h}^{16}.Pnma$.

La masse volumique déterminée pycnométriquement à 20°C, dans le benzène, impose quatre motifs par maille,

$$d_{exp}^{20} = 2,58 \text{ g/cm}^3, \qquad Z = 4, \qquad d_{calc}^{20} = 2,66 \text{ g/cm}^3.$$

Pour la détermination précise des positions atomiques par utilisation d'une méthode d'affinement décrite par ailleurs [4] nous avons choisi comme positions de départ de nos atomes de Ca, Ge, S, celles trouvées pour les atomes de Mn, Ge, S par MM. Tranqui Duc, H. Vincent, E. F. Bertaut et Vu Van Qui [5] dans l'étude structurale de Mn_2GeS_4.

Ce choix nous paraît justifié *a priori* par l'isotypie présentée par ces deux combinaisons et par les valeurs voisines des rayons ioniques des ions Ca^{2+} et Mn^{2+} (0,99 et 0,80 Å).

Les mesures d'intensités des raies de diffraction ont été déterminées par comptage en faisant une moyenne sur plusieurs essais différents.

En fin d'affinement, nous arrivons à un facteur de véracité

$$R = \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I_0} = 0{,}10.$$

Les positions atomiques sont alors :

		x.	y.	z.
Ca (1)........	4 *a*	0	0	0
Ca (2)........	4 *c*	0,226	0,25	0,516
Ge...........	4 *c*	0,408	0,25	0,096
S (1).........	4 *c*	0,558	0,25	0,231
S (2).........	4 *c*	0,404	0,25	0,749
S (3).........	8 *d*	0,324	0,021	0,243

Comme le laissaient supposer les spectres infrarouges et Raman, le calcul des distances Ge—S montre que le tétraèdre GeS_4^{4-} est fortement déformé,

$$Ge—S_1 = 2{,}22 \text{ Å},$$
$$Ge—S_2 = 2{,}19 \text{ Å},$$
$$Ge—S_3 = 2{,}38 \text{ Å}.$$

Ces distances sont en bon accord avec celles que nous avons trouvées dans Ba_2GeS_4 [4] et celles relevées dans la littérature [5] et [6].

Le polyèdre de coordination du calcium par le soufre est un octaèdre distordu.

B. Étude radioscristallographique de Sr_2GeS_4. — Notre étude dans ce cas a été conduite sur le monocristal. La maille est monoclinique. Les clichés de Weissemberg n'indiquent aucune condition d'extinction systématique.

Le cristal étant orienté suivant son axe *b*, les clichés pris à la chambre de précession de Buerger, indiquent comme condition d'existence pour (0*k*0), $k = 2n$. Les seuls groupes spatiaux possibles sont donc :

$$(C_2^2)\ P2_1;\quad (C_{2h}^2)\ P2_1/m.$$

Les paramètres déterminés à partir des clichés de Weissemberg ont été affinés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. On obtient

$$a = 8{,}231 \pm 0{,}004 \text{ Å},$$
$$b = 6{,}729 \pm 0{,}003 \text{ Å},$$
$$c = 6{,}672 \pm 0{,}004 \text{ Å},$$
$$\beta = 108{,}22 \pm 0^\circ{,}03.$$

La masse spécifique, déterminée comme précédemment, impose deux motifs par maille,

$$d_{exp}^{20} = 3{,}51 \text{ g/cm}^3, \qquad Z = 2, \qquad d_{calc}^{20} = 3{,}56 \text{ g/cm}^3.$$

TABLEAU.

Sr_2GeS_4.

d_{mes}.	d_{calc}.	*h k l*.	I_r.
7,8099...	7,8183	1 0 0	< 10
5,9011...	5,9093	$\bar{1}$ 0 1	15
5,0980...	5,1001	1 1 0	30
4,6091...	4,6134	0 1 1	15
4,4401...	4,4402	$\bar{1}$ 1 1	< 10
3,3831...	3,3868	$\bar{2}$ 1 1	50
	3,3802	2 1 0	
3,3631...	3,3645	0 2 0	80
3,1661...	3,1687	0 0 2	15
3,0888...	3,0905	1 2 0	< 10
2,9721...	2,9775	$\bar{1}$ 1 2	30
	2,9717	0 2 1	
2,9548...	2,9546	$\bar{2}$ 0 2	50
2,9415...	2,9414	2 0 1	35
2,8660...	2,8668	0 1 2	< 10
2,7024...	2,7053	$\bar{2}$ 1 2	100
2,6945...	2,6952	2 1 1	100
2,6496...	2,6516	1 2 1	15
2,5501...	2,5529	$\bar{2}$ 2 1	45
	2,5500	2 2 0	
2,4174...	2,4175	$\bar{3}$ 0 2	< 10
2,3063...	2,3067	0 2 2	50
2,1542...	2,1560	1 3 0	< 10
	2,1540	2 0 2	
2,1128...	2,1144	0 3 1	< 10
	2,1125	0 0 3	
2,0579...	2,0589	$\bar{2}$ 1 3	45
	2,0577	$\bar{4}$ 0 1	
2,0136...	2,0155	0 1 3	10
1,9441...	1,9455	2 3 0	10
1,7845...	1,7836	2 3 1	30
1,7552...	1,7554	$\bar{4}$ 2 1	15

Dans le tableau ci-dessus nous avons rassemblé la liste des distances réticulaires mesurées et calculées ainsi que l'indexation et l'intensité relative des plans de diffraction.

La détermination de la structure détaillée de Sr_2GeS_4 est en cours.

(*) Séance du 16 février 1970.

([1]) M. RIBES, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 695.
([2]) G. ROCKTSÄCHEL, W. RITTER et A. WEISS, *Z. Naturf.*, 19 *b*, 1964, p. 958.
([3]) A. NORBERT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 705.
([4]) M. RIBES et M. MAURIN, *Rev. Chim. min.* (à paraître).
([5]) M. TRANQUI DUC, H. VINCENT, E. F. BERTAUT et VU VAN QUI, *Solid State Communications*, 7, 1969, p. 641.
([6]) E. PARTHE, K. YVON et R. H. DEITCH, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 1164.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition des nitrures ternaires de germanium et de calcium en atmosphère d'azote. Obtention d'une nouvelle phase* Ca_xGe. Note (*) de MM. **Jean Guyader** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

$CaGeN_2$ et $Ca_2Ge_5N_8$, par chauffage en atmosphère d'azote, se dissocient avec formation de germaniures de calcium. Outre CaGe et $CaGe_2$, on peut dans certaines conditions obtenir une nouvelle phase Ca_xGe, avec x variant de 1 à 0,33, qui contrairement aux autres germaniures alcalino-terreux est stable à l'air et n'est que très lentement attaquée par l'eau.

Lors de l'étude du système Ca_3N_2-Ge_3N_4 [1] nous avons montré qu'il n'était possible d'obtenir des nitrures ternaires qu'en opérant sous un courant d'ammoniac. Celui-ci empêche la dissociation du nitrure de germanium qui, en toute autre atmosphère, intervient avant les réactions de synthèse. Aux températures où ils se forment, les nitrures $CaGeN_2$ et $Ca_2Ge_5N_8$ sont eux-mêmes instables en l'absence d'ammoniac comme le montre l'étude de leur comportement en atmosphère inerte. Ces composés perdent de l'azote pour donner des germaniures de calcium et éventuellement du germanium. Les germaniures de calcium obtenus jusqu'à présent $Ca_{33}Ge$, Ca_7Ge [2], Ca_2Ge [[3], [4], [5]], CaGe [[6], [7]] et $CaGe_2$ [8] ont été préparés, soit par chauffage direct d'un mélange des deux métaux, soit par action de l'hydrure de calcium sur le germanium.

La décomposition de $CaGeN_2$ et $Ca_2Ge_5N_8$ sous azote a été suivie à l'aide d'un thermoanalyseur « Mettler » et la figure représente les courbes obtenues.

$CaGeN_2$ se décompose dès 550°C avec perte d'azote mais la vitesse reste faible jusqu'à 690°C. Par contre, à 720°C, la réaction est pratiquement instantanée. Des chauffages isothermes réalisés en four nous ont permis de montrer que nous avons en fait deux réactions différentes.

La première intervient seule jusqu'à 650°C :



$$(1) \qquad CaGeN_2 \rightarrow CaGe(I) + N_2.$$

Le germaniure CaGe(I) est un composé original différent de celui qu'obtenait Eckerlin [7] par fusion du mélange des métaux à 1200°C.

Une autre réaction se superpose à la première à partir de 650°C. Elle se formule de la même façon mais le monogermaniure obtenu CaGe(II) est identique au composé qu'a décrit Eckerlin. L'importance relative de cette seconde réaction varie avec la température et son influence semble maximale vers 700°C.

$Ca_2Ge_5N_8$ se décompose à partir de 710°C. La réaction reste relativement lente jusqu'à 750°C et devient assez rapide ensuite. A 760°C, elle est complète en moins de 1 h. Le produit final est un mélange de germa-

nium et de CaGe(I) comme le montre l'analyse radiocristallographique. On a donc la réaction de décomposition suivante :



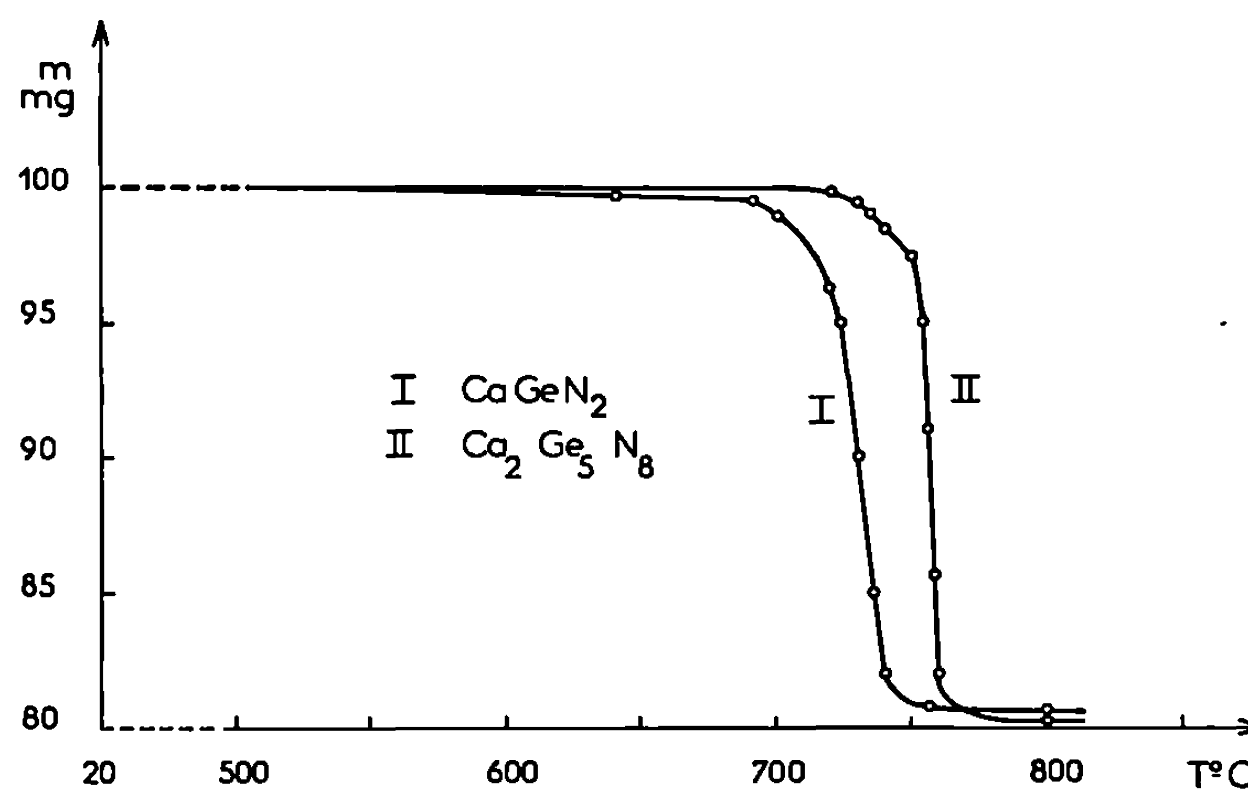
(2) $$Ca_2Ge_5N_8 \rightarrow 2CaGe(I) + 3Ge + 4N_2.$$

Cependant si on élève trop rapidement la température jusqu'à 760°C ou mieux si on dépasse cette valeur, la décomposition fait aussi intervenir le digermaniure de calcium selon

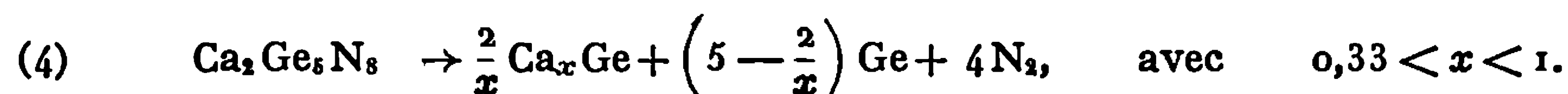


(3) $$Ca_2Ge_5N_8 \rightarrow 3CaGe_2 + Ge + 4N_2.$$

L'importance relative de cette dernière par rapport à la réaction (2) croît avec la température.



Cependant même dans les conditions où la réaction (2) intervient seule, la quantité de germanium libéré est variable et toujours inférieure à celle qu'on calcule d'après cette réaction. Si on réalise des chauffages isothermes à des températures inférieures à 760°C on constate que la quantité de germanium libéré est d'autant plus faible que la température est plus basse. Le rapport Ge/Ca dans le germaniure CaGe(I) est donc > 1 et on peut écrire alors



(4) $$Ca_2Ge_5N_8 \rightarrow \frac{2}{x} Ca_xGe + \left(5 - \frac{2}{x}\right) Ge + 4N_2, \quad \text{avec} \quad 0,33 < x < 1.$$

Cette variation de la valeur du rapport Ge/Ca a été aussi observée lors de l'isolement de CaGe(I). La vitesse de la réaction (1) est en effet très lente au-dessous de 650°C, et nous n'obtenons jamais une décomposition totale de $CaGeN_2$. Ce dernier est éliminé par lavage des solides à l'acide chlorhydrique dilué mais l'analyse du produit résiduel, qui présente

le diagramme Debye-Scherrer de CaGe(I), montre qu'une quantité supplémentaire de calcium est passée en solution; cette quantité est variable avec la concentration de l'acide chlorhydrique utilisé. Par contre, le traitement de CaGe(I) par l'ammoniac liquide ne produit aucun bleuissement du solvant, donc aucune élimination de métal.

Cette perte de calcium dans Ca_xGe est à rapprocher de la réaction que donne $CaGeN_2$ avec l'oxygène à basse température ([9]); Ca s'élimine comme oxyde tandis que le composé initialement quadratique devient progressivement cubique.

Outre CaGe et $CaGe_2$ déjà connus, la décomposition sous azote des nitrures doubles de germanium et de calcium peut donc former une phase nouvelle que nous formulons actuellement Ca_xGe; dans nos expériences les valeurs de x ont toujours été comprises entre 1 et 0,33. Le tableau suivant donne le diagramme Debye-Scherrer de $Ca_{0,33}Ge$. En fonction de la composition du produit, on observe un léger déplacement de certaines raies correspondant à une dilatation de la maille quand x croît. Ca_xGe est une poudre noire, stable à l'air.

TABLEAU.

d.	I.	*d.*	I.	*d.*	I.
5,16......	F	1,864.....	m	1,353.....	mf
3,47......	tf	1,771.....	f	1,298.....	m
3,28......	F	1,710.....	m	1,268.....	m
2,87......	F	1,642.....	m	1,219.....	m
2,56......	mf	1,578.....	m	1,206.....	tf
2,43......	F	1,546.....	m	1,164.....	m
2,06......	mF	1,535.....	m	1,152.....	m
1,998.....	F	1,436.....	m		

Les solutions bouillantes d'eau oxygénée attaquent facilement Ca_xGe. La vitesse de réaction est identique à celle que donne le germanium. Nous avons vérifié qu'on ne peut, par ce procédé, isoler Ca_xGe des produits provenant de la réaction (2).

L'action de l'eau est différente selon la valeur de x. Si $x < 0,5$ une suspension constamment agitée de Ca_xGe dans l'eau manifeste une attaque lente, complète après huit jours environ. Ca_xGe se différencie ainsi de tous les autres germaniures alcalino-terreux qui sont très instables et réagissent violemment avec l'eau. Les réactions de Ca_xGe vis-à-vis de H_2O et de H_2O_2 le rapprochent de $K_{7,4}Ge_{46}$ ([10]).

Pour x voisin de 1 le produit placé dans l'eau distillée prend, quelques minutes après, une coloration rouge déjà signalée antérieurement pour d'autres germaniures [([6]), ([7])] tandis qu'un léger dégagement gazeux se manifeste. L'addition ultérieure de HCl laisse un insoluble amorphe parfois mélangé à des traces de Ca_xGe inattaqué. Nous pensons que cette absence de cristallisation est due au passage de Ca à l'état de $Ca(OH)_2$ insoluble

dont la formation *in situ* provoque la destruction du réseau initial. En milieu acide, comme nous l'avons indiqué, cette destruction n'a pas lieu, le calcium passant en solution.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) J. Guyader et J. Lang, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 937.
(2) O. Helleis, H. Kandler, F. Leicht, W. Quiring et E. Wölfel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 320, 1963, p. 86.
(3) P. Eckerlin et E. Wölfel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 280, 1955, p. 321.
(4) W. Freundlich et M. Bichara, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 709.
(5) A. Iandelli, *Atti Acad. Naz. Lincei Rend. Cl., Sci., Fis. Mat. e Nature*, 19, nº 5, 1955, p. 307.
(6) P. Eckerlin, E. Wölfel et H. J. Meyer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 281, 1955, p. 322.
(7) P. Royen et R. Schwarz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 211, 1933, p. 412.
(8) J. Wallbaum, *Naturwiss.*, 32, 1944, p. 76.
(9) J. Guyader et J. Lang, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1116.
(10) C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller et J. S. Kasper, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2737.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'orthophosphate hémiammonique* $NH_4H_5(PO_4)_2$ *anhydre et monohydraté.* Note (*) de M. **Alain Norbert** et M[lle] **Danièle André**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation par voie aqueuse, purification, analyse et étude du sel $NH_4H_5(PO_4)_2$ anhydre; détermination précise de ses paramètres cristallographiques dans le système monoclinique, de groupe spatial Cc ou C 2/c. Mise en évidence du monohydrate $NH_4H_5(PO_4)_2$, H_2O dans le binaire $NH_4H_5(PO_4)_2$-H_2O; préparation et diagramme de diffraction X sur poudre de cet hydrate.

L'orthophosphate hémiammonique $NH_4H_5(PO_4)_2$, connu depuis longtemps, apparaît comme phase stable à solubilité non congruente dans la zone la plus acide du terniaire de solubilité NH_3-H_2O-P_2O_5 ([1]). Certains auteurs ([2]) ont mis en évidence l'existence d'un monohydrate à 0°C.

Le sel anhydre est préparé par cristallisation d'une solution aqueuse d'orthophosphate monoammonique et d'acide orthophosphorique contenant un excès d'acide d'environ 70 % en moles, par rapport à la composition stœchiométrique du sel; cet excès est nécessaire pour que le phosphate hémiammonique constitue la première phase cristalline; la dissolution est réalisée vers 80°C et la solution cristallise au refroidissement. Les cristaux se présentent sous forme de fines et très longues aiguilles, légèrement aplaties. Pour préparer le sel sous forme de poudre microcristalline un excès d'acide de 30 à 40 % est suffisant si la solution est déshydratée sous vide; les cristaux sont séparés de l'acide phosphorique excédentaire par centrifugation dans des tubes comportant un verre fritté à mi-hauteur; la masse cristalline est ensuite broyée puis lavée sur verre fritté à l'acétate de butyle normal, seul solvant nous ayant permis d'éliminer le résidu d'acide phosphorique mouillant les cristaux sans décomposer le sel; le lavage est renouvelé aussi longtemps que nécessaire pour atteindre la composition stœchiométrique. L'éther utilisé comme agent de lavage avec les sels homologues de sodium et potassium ([3]) décompose le phosphate hémiammonique par extraction d'acide phosphorique. Ce sel peut aussi être préparé par action d'acide phosphorique sur le chlorure d'ammonium ([3]) mais la fin de réaction est très lente; la même purification est nécessaire si l'on introduit un excès d'acide phosphorique pour faciliter cette fin de réaction.

Le sel obtenu après purification et séchage sous vide phosphorique pour éliminer l'acétate de butyle est un solide blanc, sec et facile à broyer jusqu'à 40 μ, mais extrêmement hygroscopique. Il ne peut être manipulé qu'en boîte à gants dont l'atmosphère est séchée sur anhydrique phosphorique. Les monocristaux sont étudiés en tubes scellés.

L'analyse de ce sel, comme pour ses homologues de sodium et de potassium, est faite par dosage acidimétrique en deux étapes, la seconde nécessitant la précipitation des ions phosphate par le nitrate d'argent.

Le point de fusion du phosphate hémiammonique, mesuré tant au microscope à platine chauffante qu'en analyse thermique à l'échauffement, se situe à $77 \pm 1°C$. La masse volumique déterminée en pycnomètre par immersion dans le benzène à $20,0 \pm 0,1°C$ est $\rho_m^{20} = 1,871 + 0,002$ g/cm³.

L'étude de l'hydratation de ce sel à la température du laboratoire entre 23 et 25°C, montre qu'il ne présente pas d'hydrate stable à ces températures et que la formation de la solution saturée fait apparaître de l'orthophosphate monoammonique, ce qui est conforme aux données établies par l'étude du ternaire de solubilité.

Les mesures sur monocristaux, à l'aide d'un rétigraphe de Rimsky, montrent que l'orthophosphate hémiammonique $NH_4H_5(PO_4)_2$ cristallise dans le système monoclinique de groupe spatial Cc (C_s^4) ou $C\,2/c$ (C_{2h}^6) caractérisés par l'absence des plans (hkl) pour $h + k = 2n + 1$ et des plans ($h0l$) pour $l = 2n + 1$.

Les paramètres ont été affinés ([4]) à l'aide des données du diagramme de poudre. L'affinement final portant sur 44 raies conduit aux valeurs :

$a = 10,345 \pm 0,003$ Å, $V = 757,3$ Å³,
$b = 7,718 \pm 0,002$ Å, $Z = 4$,
$c = 9,646 \pm 0,004$ Å, $\rho_x = 1,869$ g/cm³.
$\beta = 100,47 \pm 0°,05$,

Ces valeurs ont permis l'indexation de la totalité du diagramme de poudre enregistré, soit 76 raies jusqu'à $\theta = 44°$, valeur au-delà de laquelle l'enregistrement au goniomètre à compteur devient trop mauvais pour être exploitable; le coefficient de reliabilité moyen entre les valeurs mesurées et calculées des distances réticulaires est alors de 0,00035.

L'existence du monohydrate de l'orthophosphate hémiammonique a été confirmée par étude en analyse thermique à l'échauffement du binaire orthophosphate hémiammonique—eau dans un domaine de composition variant de 0 à 2 moles d'eau par mole de phosphate. Le mélange préparé par fixation spontanée d'eau sur le sel, est maintenu plusieurs heures aux environs de 0°C, puis refroidi vers — 100°C avant d'être réchauffé. On obtient ainsi un palier de fusion à $23 \pm 1°C$ correspondant à un phénomène péritectique, palier dont la longueur maximale est obtenue pour le mélange contenant une mole d'eau par mole de phosphate. Le monohydrate de l'orthophosphate hémiammonique $NH_4H_5(PO_4)_2$, H_2O a donc un point de fusion non congruente à $23 \pm 1°C$.

Nous avons pu préparer cet hydrate en laisant cristalliser lentement à 4°C de l'orthophosphate hémiammonique ayant fixé exactement une mole d'eau. Au bout de quelques heures la masse initiale, molle et mouillée, donne un échantillon solide qui peut être broyé, mais les grains restent collants. Le diagramme de diffraction X de cette phase est caractéristique bien que de qualité médiocre par suite de la granulométrie défectueuse. Le tableau ci-dessous donne les positions et intensités relatives des principales raies, en rayonnement K_{α_1} du cuivre.

Nos essais de préparation de monocristaux, d'après les données du ternaire de Flatt ([3]) à 0°C, ont été voués à l'échec jusqu'ici : nous obtenons systématiquement du sel anhydre.



$(NH_4)H_5(PO_4)_2, H_2O$.

d.	θ.	I_r.	*d*.	θ.	I_r.	*d*.	θ.	I_r.
6,524....	6,78	50	3,751....	11,85	2	2,2128...	20,37	14
6,029....	7,34	12	3,595....	12,37	10	2,1532...	20,96	9
5,562....	7,96	12	3,569....	12,46	100	1,9753...	22,95	3
5,453....	8,12	50	3,531....	12,60	4	1,9278...	23,55	3
5,342....	8,29	2	3,426....	12,99	4	1,8212...	25,02	7
4,923....	9,00	4	2,964....	15,06	35	1,7944...	25,42	4
4,810....	9,21	7	2,465....	18,21	7	1,7832...	25,59	5
3,917....	11,34	14	2,4595...	18,25	8	1,6954...	27,02	7
3,873....	11,47	10	2,3409...	19,31	2	1,6390...	28,03	15
3,829....	11,60	70	2,2201...	20,30	7	1,4946...	31,02	5

(*) Séance du 16 février 1970.

([1]) WENDROW et KOBE, *Chem. Rev.*, 54, 1954, p. 891.
([2]) MOUROMTZEV et NAZAROVA, *Bull. Acad. Se. U. R. S. S.*, Cl. Sci. math. nat. Ser. Chim., 1938, n° 1, p. 177; FLATT, BRUNISHOLZ et BOURGEOIS, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 2173.
([3]) NORBERT, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 1.
([4]) NORBERT et MAURIN, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 687.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les pyrochlores lacunaires* $M_xFeF_3\,\delta$ (M = Rb, Cs, Tl, NH_4). Note (*) de MM. **Alain Tressaud, Robert de Pape** et **Josik Portier**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs étudient une nouvelle variété de bronzes fluorés M_xFeF_3 (M = Rb, Cs, Tl, NH_4) de symétrie orthorhombique. Ils précisent l'analogie structurale existant entre ces phases et les pyrochlores $A_2B_2X_7$.

Les phases de type pyrochlore correspondent à la formule générale $A_2B_2X_7$ (X = O, F, OH, ...) ([1]). Le réseau cristallin est formé d'octaèdres BX_6 liés par leurs sommets. Le septième anion et les ions de type A occupent les lacunes disponibles; ils ne sont pas indispensables à la stabilité de la structure, ce qui permet de la formuler le cas échéant $A_{2-x}B_2X_{7-y}$ ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$). La présente Note est relative à des composés lacunaires de ce type.

Lors d'une étude générale des composés fluorés du fer et des éléments monovalents [([2]), ([3])] nous avons mis en évidence des séries de bronzes fluorés M_xFeF_3 (M = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4), ainsi appelés en raison de l'analogie structurale qu'ils présentent avec les bronzes oxygénés de tungstène correspondants M_xWO_3 ([4]). Les systèmes à base de rubidium, césium, thallium et ammonium révèlent pour les valeurs de x voisines de 0,50 (tableau I) des phases que nous avons appelées δ et dont la structure ne semblait apparentée à aucun type de bronze oxygéné signalé jusqu'ici.

TABLEAU I.

M.	Rb.	Cs.	Tl.	NH_4.
Compositions limites....	$0,43 \leq x \leq 0,58$	$0,48 \leq x \leq 0,53$	$0,49 \leq x \leq 0,56$	$0,48 \leq x \leq 0,56$

Nous avons pu les indexer dans le système orthorhombique (tableau II). Les règles d'extinction observées sur les spectres Debye-Scherrer dans

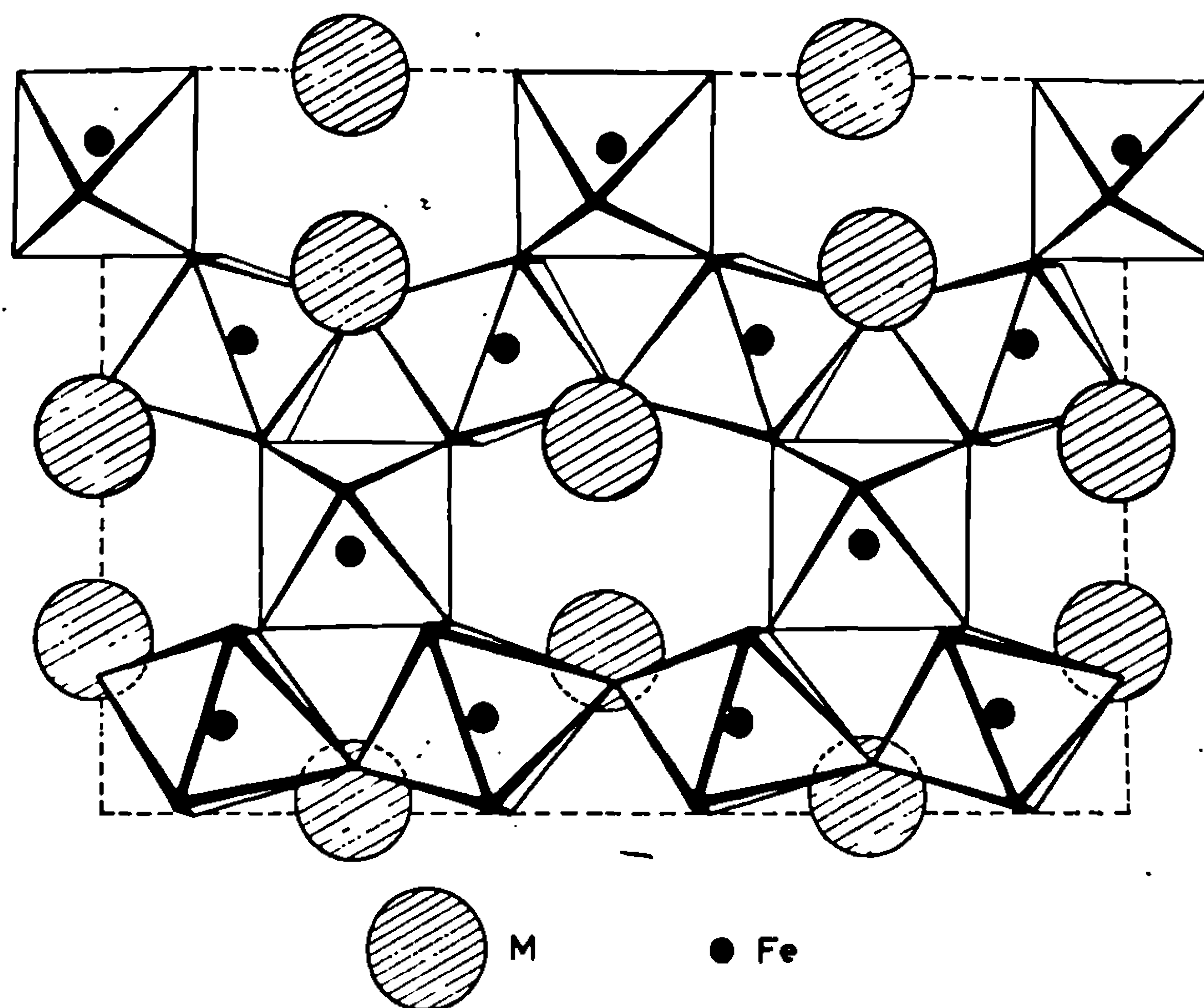
TABLEAU II.

		$Rb_{0,50}FeF_3$.	$Cs_{0,50}FeF_3$.	$Tl_{0,50}FeF_3$.	$(NH_4)_{0,50}FeF_3$.
Paramètres (Å).	a...	$7,37 \pm 0,02$	$7,45 \pm 0,02$	$7,40 \pm 0,02$	$7,42 \pm 0,02$
	b...	$10,08 \pm 0,03$	$10,40 \pm 0,03$	$10,18 \pm 0,03$	$10,13 \pm 0,03$
	c...	$7,03 \pm 0,02$	$7,20 \pm 0,02$	$6,97 \pm 0,02$	$7,08 \pm 0,02$
Densité exp......		$3,73 \pm 0,10$	$4,10 \pm 0,10$	$5,38 \pm 0,10$	$2,94 \pm 0,10$
Nombre de motifs par maille.		Z = 8 ($d_{calc} = 3,95$)	Z = 8 ($d_{calc} = 4,26$)	Z = 8 ($d_{calc} = 5,44$)	Z = 8 ($d_{calc} = 3,04$)

le cas des composés à base de rubidium, de césium et de thallium (hkl, $h+k+l = 2n+1$; $h0l$, $h = 2n+1$, $l = 2n+1$) impliquent une symétrie

au moins égale à celle du groupe spatial C_{2v}^{12}. Ces règles ne peuvent être appliquées toutefois à la phase $(NH_4)_x FeF_3$, l'abaissement de la symétrie résultant probablement d'une distorsion plus importante due à la nature du groupement ammonium.

Ces composés qui peuvent se formuler $M_x Fe_x^{II} Fe_{1-x}^{III} F_6$ possèdent une structure analogue à celle des pyrochlores de symétrie cubique $RbNiCrF_6$



Représentation schématique de la maille des phases $M_{0,50}FeF_3$.

et $RbCoCrF_6$ (groupe spatial O_h^7) étudiés respectivement par D. Babel, G. Pausewang et W. Viebahn ([5]) et R. de Pape et C. Jacoboni ([6]). Récemment B. Raveau et J. C. Thomazeau ont mis en évidence des phases cubiques similaires de formule $K_x(Nb_x W_{1-x})O_3$ et $K_x(Ta_x W_{1-x})O_3$ $(0,50 \leqq x \leqq 0,55)$ qui possèdent comme nos phases $M_x FeF_3 \delta$ un domaine d'existence ([7]). Les paramètres de la maille orthorhombique des composés du fer dérivent de ceux de la maille cubique idéale par les relations

$$a_{\text{orth}} \simeq b_{\text{orth}} \simeq a_{\text{cub}} \frac{\sqrt{2}}{2}; \qquad c_{\text{orth}} \simeq a_{\text{cub}}.$$

Cette similitude est confirmée par l'existence de solutions solides continues entre $RbNiCrF_6$ et les phases $M_x FeF_3 \delta$.

Dans le réseau cristallin de nos composés la taille importante de l'ion monovalent ne permet pas à celui-ci d'occuper les positions (16 *d*) de la pseudo-maille cubique; les rayons des ions susceptibles de s'insérer dans les sites A d'un réseau pyrochlore $A_2B_2O_7$ sont tels en effet que

0,95 Å $\leq r_A \leq$ 1,15 Å (1). Pour $x = 0,50$ ils occupent en fait les positions (8*b*) (*fig.*). Les atomes de fer + II et + III sont distribués dans les sites (16*c*) et sont entourés octaédriquement par le fluor. Les groupements (FeF_6), comme dans les pyrochlores proprement dits, forment un squelette tridimensionnel.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) F. Jona, G. Shirane et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 903.
(2) R. de Pape, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4527.
(3) A. Tressaud, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1969.
(4) R. de Pape, A. Tressaud et J. Portier, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 753.
(5) D. Babel, G. Pausewang et W. Viebahn, *Z. Naturforschg.*, 22 *b*, 1967, p. 1219.
(6) R. de Pape et C. Jacoboni, Communication privée.
(7) B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 540.

(*Service de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la deutériation partielle de l'ion oxonium par spectroscopie infrarouge.* Note (*) de MM. **Michel Fournier** et **Jacques Rozière**, transmise par M. Fernand Gallais.

La deutériation partielle de H_3O^+ conduit à la coexistence des ions H_3O^+, H_2DO^+, HD_2O^+ et D_3O^+ dans les rapports variables, et permet d'étudier les perturbations du spectre de vibration de H_3O^+, et de confirmer les attributions proposées dans une Note précédente (1). L'analyse en coordonnées normales (en gardant le même potentiel que pour H_3O^+) rend compte des fréquences observées pour ces différents ions avec un écart moyen de 0,9 %.

Dans une Note précédente, on a montré (1) que dans l'ion H_3O^+ du perchlorate d'oxonium, comme dans NH_3, la fréquence de la vibration de valence doublement dégénérée ν_3 était supérieure à ν_1.

Les huit fréquences expérimentales des ions H_3O^+ et D_3O^+ sont alors décrites par une fonction potentielle approchée avec un écart moyen de 0,8 %.

Cependant la règle des produits de Teller Redlich donnant des rapports très voisins pour les vibrations de la classe E, les vibrations de H_3O^+ et D_3O^+ pourraient être décrites par un autre ensemble de constantes de force.

Il a donc été jugé nécessaire de pousser plus loin l'étude en recherchant l'influence de la deutériation partielle. Des travaux similaires faits sur NH_3 par Reding et Hornig (2) d'une part, et Corset (3) d'autre part, ont montré l'intérêt d'une telle méthode.

La deutériation partielle conduit à l'abaissement de la symétrie de l'ion qui passe du groupe C_{3v} au groupe C_s. On a donc une levée de dégénérescence des bandes ν_3 et ν_4, chacune donnant une vibration de la classe A″ et une vibration de la classe A′.

Par ailleurs, comme dans le cas de l'ammoniac, coexistent à toutes les concentrations les quatre ions H_3O^+, H_2DO^+, HD_2O^+ et D_3O^+. Dans ces mélanges, seuls les ions ClO_4^- et les atomes d'oxygène du cation conservent la symétrie du cristal. Les atomes d'hydrogène et de deutérium occupent au hasard les trois positions des hydrogènes de H_3O^+. Il y a donc une forte diminution du couplage, la notion de maille élémentaire disparaît (2). On attend alors, pour les cations, 20 fréquences fondamentales, ceci doit permettre de vérifier la validité de la fonction potentielle.

$H_3O^+ClO_4^-$, $D_3O^+ClO_4^-$ sont préparés selon les méthodes décrites par ailleurs [(4), (5)], les produits partiellement deutériés en ajoutant à $DClO_4$ et $HClO_4$ préparés selon (4) et (5) les quantités voulues de H_2O et D_2O.

Les spectres à —160° de 4 000 à 400 cm^{-1} obtenus avec un « Perkin-Elmer » 337 et une cellule (R I I C) avec fenêtres en AgCl ne permettent pas d'étudier l'intensité relative des bandes d'absorption. On peut cependant

admettre des proportions respectives des divers ions analogues à celles proposées par Corset pour l'ammoniac.

ANALYSE DES DIFFÉRENTS SPECTRES. — On peut remarquer dans le tableau suivant, d'abord que les bandes fondamentales sont légèrement déplacées (30 cm^{-1} au maximum) lorsqu'on passe des spectres des produits purs aux spectres des mélanges deutériés; cet écart est attribuable au couplage des ions dans la maille des cristaux purs, et à la superposition de certaines bandes de H_3O^+, H_2DO^+, HD_2O^+, D_3O^+.

	H_3O^+.		D_3O^+.	
	0 (*).	33 %.	66 %.	100 %.
ν_1	2 820	2 850	2 110	2 100
ν_3	3 220	3 220	2 400	2 390
ν_2	(**)	(**)	750	755
ν_4	1 670	1 660	–	1 235

(*) Pourcentage molaire en D_2O.
(**) Noyée dans le massif ν_3 de l'ion ClO_4.

On constate aussi qu'il existe deux bandes très intenses à 3 220 et 3 320 cm^{-1} (2 400 et 2 480 cm^{-1}), ceci quel que soit le taux de deutériation.

On a déjà attribué [1] 3 320 cm^{-1} (2 480 cm^{-1}) à l'harmonique $2\nu_4$ exaltée par résonance de Fermi avec la vibration de valence voisine. Quant aux bandes à 3 220 cm^{-1} (2 400 cm^{-1}) leurs intensités dans les spectres des produits partiellement deutériés semble indiquer qu'il ne peut s'agir des vibrations de valence de H_3O^+ et D_3O^+ seules et qu'à ces fréquences correspondent aussi des vibrations fondamentales de H_2DO^+ et H_2DO^+.

Domaine des vibrations de valence OH. — Pour le mélange à 66 % de deutérium et pour D_3O^+ pur, on remarque d'abord, à 3 620 cm^{-1} une bande que l'on peut attribuer à la combinaison des modes ν_3 et ν_4 de D_3O^+.

Par ailleurs, nous avons vu qu'à 3 220 cm^{-1}, il fallait admettre la présence de plusieurs vibrations de H_3O^+, H_2DO^+, HD_2O^+. On doit admettre, d'une part si on se réfère au spectre de H_3O^+ pur, la vibration de valence ν_3 doublement dégénérée, d'autre part, par analogie avec l'ammoniac [[2], [3]], la vibration ν_3'' de H_2DO^+. La vibration ν_3' de HD_2O^+ doit se situer dans la large bande que constituent $\nu_3(H_3O^+)$ et $\nu_3''(H_2DO^+)$ mais on peut la localiser plus précisément dans le spectre de HD_2O^+ dilué dans D_3O^+ à 3180 cm^{-1}.

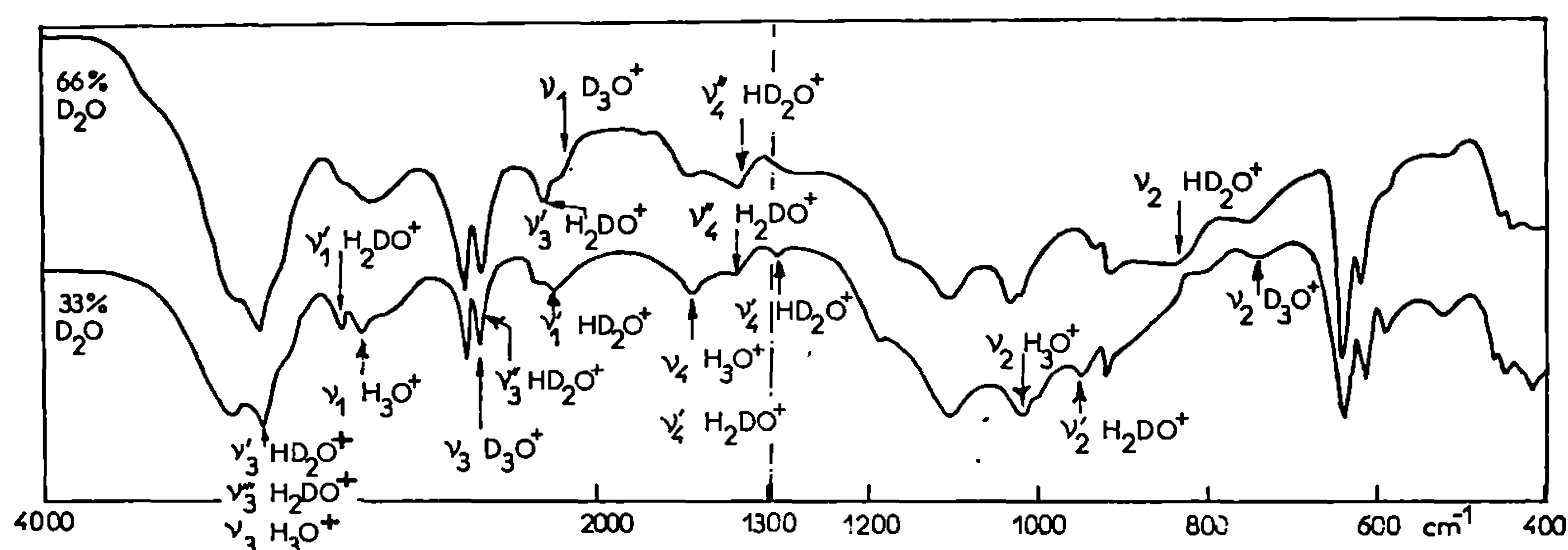
Les bandes à 2 850 et 2 920 cm^{-1} doivent être attribuées très probablement à $\nu_1(H_3O^+)$ et $\nu_1'(H_2DO^+)$ due à la levée de dégénérescence de $\nu_3(H_3O^+)$.

Domaine des vibrations de valence OD. — A fort taux de deutérium on remarque un élargissement de la bande à 2 400 cm^{-1} avec apparition d'un épaulement à 2 370 cm^{-1}; cet épaulement est dû certainement à ν_3'' de HD_2O^+.

Dans le domaine de 2100 à 2 200 cm^{-1} apparaît en plus de ν_1 de D_3O^+ à 2110 cm^{-1}, une deuxième bande plus intense à 2170 cm^{-1}; cette bande serait ν'_1 de HD_2O^+.

A faible taux de deutérium, la bande de D_3O^+ à 2 400 cm^{-1} est très fine; il est de ce fait difficile d'admettre $\nu'_3(H_2DO^+)$ pour cette fréquence. Il semble plus normal de la situer à 2 220 cm^{-1} où apparaît un net maximum à côté de ν'_1 de HD_2O^+ à 2170 cm^{-1} et ν_1 de D_3O^+ à 2115 cm^{-1} (épaulement très faible).

Domaine des vibrations de déformation. — Il est plus complexe du fait de la présence des vibrations de ClO_4^- signalées par ailleurs (1) et du fait de la difficulté qu'il y a à séparer les différentes vibrations de déformation.



Cependant, par rapport aux spectres de H_3O^+ et D_3O^+ purs on note l'apparition des levées de dégénérescence de ν_4 de D_3O^+ et H_3O^+ qui se situe à des fréquences voisines (1460 pour H_2DO^+ et 1480 pour HD_2O^+).

Les fréquences $\nu_2 H_2DO^+$ et $\nu'_2 HD_2O^+$ apparaissent à 945 et 840 cm^{-1}.

Si la fréquence ν'_4 de HD_2O^+ a été observée à 1270 cm^{-1}, il n'a pas été possible à 1660 cm^{-1} de séparer ν'_4 de H_2DO^+ de ν_4 de H_3O^+.

Le tableau suivant donne les fréquences fondamentales des quatre espèces H_3O^+, D_3O^+, H_2DO^+, HD_2O^+.

H_3O^+.		H_2DO^+.		HD_2O^+.	D_3O^+.	
2 820	ν_1	2 920	ν'_1	2 170	2 100	ν_1
1 020	ν_2	945	ν'_2	840	755	ν_2
3 220	ν_3	2 220	ν'_3	3 180	2 390	ν_3
1 670	ν_4	1 660	ν'_4	1 270	1 235	ν_4
		3 220	ν''_3	2 370		
		1 460	ν''_4	1 480		

Pour ces différentes variétés isotopiques, il peut être intéressant de vérifier la validité de la règle somme : elle l'est à 0,04 % si on considère :

$$\Sigma\nu^2 H_3O^+ + \Sigma\nu^2 D_3O^+ = \Sigma\nu^2 HD_2O^+ + \Sigma\nu^2 H_2DO^+.$$

Étude en coordonnées normales. — Les ions H_2DO^+ et HD_2O^+ appartiennent au groupe ponctuel C_s; dans ce cas on utilise la même fonction potentielle que pour H_3O^+ [1], les coordonnées symétriques et les éléments de la matrice énergie cinétique données par Ciaeys et Van der Kelen [6]. A partir des constantes de forces proposées pour H_3O^+ [1] on calcule les fréquences correspondantes que l'on compare dans le tableau aux fréquences expérimentales.

Espèce A''.				Espèce A'.			
H_2DO^+		HD_2O^+		H_2DO^+		HD_2O'	
calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp
3 240	3 220	2 340	2 370	2 240	2 220	3 140	3 180
1 440	1 460	1 485	1 480	1 630	1 660	1 275	1 270
–	–	–	–	2 995	2 920	2 145	2 170
–	–	–	–	945	945	840	840

L'excellent accord entre les fréquences observées et calculées permet de justifier les attributions des fréquences fondamentales de H_2DO^+ et HD_2O^+.

Ceci confirme, de plus, la validité des attributions de ν_3 et ν_4 proposées pour H_3O^+ dans $H_3O^+ClO_4^-$ et confirme aussi le jeu des constantes de force avancé dans le cas du perchlorate d'oxonium.

Par ailleurs, le glissement de la fréquence de déformation qui passe de 755 cm^{-1} dans D_3O^+ à 840 dans HD_2O^+ et à 945 dans H_2DO^+ conduit à penser que dans H_3O^+ cette bande se retrouve bien à environ 1020 cm^{-1} et non à 1175, comme l'ont proposé Taylor et Vidale [7], dans le perchlorate d'oxonium en Raman.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

(1) Fournier, Mascherpa, Rousselet et J. Potier, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 279.
(2) Reding et Hornig, *J. Chem. Phys.*, 23, n° 6, 1955, p. 594.
(3) Corset, *Thèse*, Bordeaux, 1968.
(4) Mascherpa, *Thèse*, Montpellier, 1965.
(5) Pavia, *Thèse*, Montpellier, 1968.
(6) Claeys et Van der Kelen, *Spectrochem. Acta*, 22, 1966, p. 2103.
(7) Taylor et Vidale, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5999.

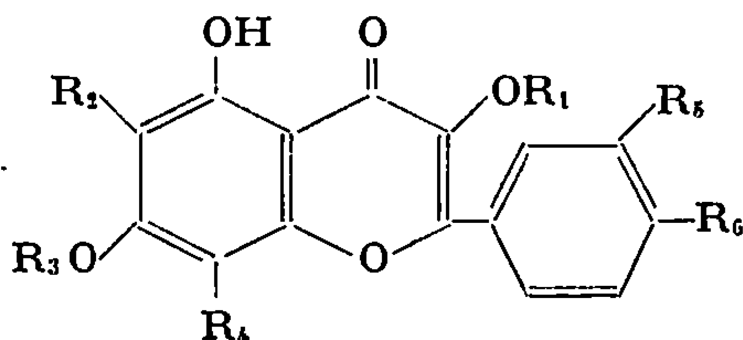
(Laboratoire des Acides minéraux, associé au C. N. R. S., place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-glucosylation des dihydroxy-5.7 flavonols*. Note (*)
de M. **Jean Chopin**, Mlles **Michèle Chadenson**, **Andrée Hauteville** et **Marcelle Hauteville**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'α-bromotétraacétyl-2.3.4.6 D-glucopyranose sur la galangine, le kaempférol et la rutine a permis d'obtenir, après hydrolyse acide, les C-β-D-glucopyranosides-6 et -8 de la galangine, du kaempférol et de la quercétine, non encore décrits à l'état naturel.

Nous avons précédemment montré qu'il était possible de réaliser la synthèse de C-β-D-glucopyranosyl-6 dihydroxy-5.7 flavones [1] ou flavanones [2] naturelles par action de l'acétobromoglucose dans le méthanol en présence de méthylate alcalin sur les dihydroxy-5.7 flavones ou flavanones.

L'existence à l'état naturel d'un C-glycosylflavonol, la keyakinine [3] dont Hillis et Horn [4] ont récemment établi la structure de C-β-D-glucopyranosyl-6 méthyl-7 kaempférol (V), nous a amenés à étudier la C-glucosylation de quelques dihydroxy-5.7 flavonols : galangine (I), kaempférol (II) et quercétine (III), cette dernière sous forme de son rutinoside-3, la rutine (IV).



(I) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$.
(II) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R_6 = OH$.
(III) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$, $R_5 = R_6 = OH$.
(IV) R_1 = rutinosyl, $R_2 = R_3 = R_4 = H$, $R_5 = R_6 = OH$.
(V) $R_1 = R_4 = R_5 = H$, R_2 = β-D-glucopyranosyl, $R_3 = CH_3$, $R_6 = OH$.
(VI) $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, R_2 = β-D-glucopyranosyl, $R_6 = OH$.
(VII) $R_1 = R_3 = R_4 = H$, R_2 = β-D-glucopyranosyl, $R_5 = R_6 = OH$.
(VIII) $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = H$, R_4 = β-D-glucopyranosyl.
(IX) $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$, R_2 = β-D-glucopyranosyl.

Nous avons effectué ces glycosylations par notre technique habituelle : addition d'acétobromoglucose à une solution méthanolique de flavonol en présence de méthylate de lithium dans les rapports molaires 6 : 1 : 6 pour le kaempférol et la rutine, 10 : 1 : 10 pour la galangine.

Nous avons toutefois rencontré beaucoup de difficultés pour l'élimination des O-glucosides que nous réalisions habituellement par hydrolyse acide prolongée du mélange brut des O et C-glucosides. Dans ces conditions, la majeure partie des C-glycosides de flavonols disparaît. Cette dégradation

est heureusement beaucoup plus faible quand l'hydrolyse acide est réalisée sur les fractions purifiées. Nous avons donc été amenés à effectuer des hydrolyses acides limitées, mais l'absence de produits naturels témoins ne permettant pas l'identification directe des C-glucosides, nous avons dû caractériser ces derniers par leur résistance à une nouvelle hydrolyse acide appliquée à chacune des fractions.

Dans le cas du kaempférol, après neutralisation, évaporation du méthanol sous vide et reprise par l'eau, la solution aqueuse est extraite à l'éther pour éliminer le kaempférol qui n'a pas réagi, puis au *n*-butanol. Après lavage à l'eau, l'extrait butanolique est hydrolysé par HCl 2 N dans l'éthanol 50 % pendant 1 h au bain-marie bouillant. Après séparation de l'aglycone, évaporation à sec, reprise dans le minimum d'eau et neutralisation par l'ammoniaque, l'hydrolysat est chromatographié sur une colonne de polyamide qui est lavée successivement par l'eau et par le méthanol 20, 40, 60 et 80 %. L'examen chromatographique des produits d'hydrolyse acide de chaque fraction montre que le C-β-D-*glucopyranosyl*-6 *kaempférol* (VI) se trouve dans la fraction MeOH 60 %, à partir de laquelle on l'obtient par concentration et recristallisation dans le méthanol 20 % sous forme de cristaux jaunes, F 203-206°, $(\alpha)_D + 23°$ (Me OH 50 %; *c* 1,18 g/l), dont le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 270 et 370 nm (log ε 4,15 et 4,15) est déplacé par $AlCl_3$ (273, 355 et 422 nm) et par NaOAc (279, 302 et 385 nm) de la même façon que le spectre ultraviolet du kaempférol dans les mêmes conditions, ce qui montre que les hydroxyles phénoliques ne sont pas substitués ([5]). Le spectre de R. M. N. (60 MHz ; δ^{TMS} 10^{-6}) du triméthysilyléther ([6]) dans CCl_4 présente dans la région des protons aromatiques deux doublets (J 9 Hz) centrés à 7,94 (H-2'-6') et 6,77 (H-3'-5') et un singulet à 6,30 (H-8). Le proton H-1″ du glucose apparaît sous forme d'un doublet à 4,71 dont la constante de couplage (J 9 Hz) permet de conclure à une structure β-osidique, les six autres protons du glucose formant un massif complexe entre 4,5 et 3,1. L'absence du proton H-6 montre que le glucose est fixé dans cette position.

Le spectre de masse ([7]) reste conforme au schéma de fragmentation caractéristique des C-β-D-glucopyranosylflavones ([8]) : pics importants à M-H_2O, M-2 H_2O, M-3 H_2O, pics principaux à M-148 et M-149, et à celui des flavonols ([9]) : pics importants à *m/e* 121 ($HO—C_6H_4—CO$) et 93 ($HO—C_6H_4$).

Dans le cas de la rutine, le mélange réactionnel est hydrolysé par HCl 2 N au bain-marie bouillant pendant 45 mn. Après évaporation du méthanol et neutralisation à l'ammoniaque, la solution est chromatographiée sur une colonne de polyamide qui est lavée successivement par l'eau et le méthanol 20, 40, 60, et 80 %.

La fraction éluée par le méthanol 60 % est recristallisée deux fois dans le méthanol. L'hydrolyse acide montre que la C-glucosylquercétine se

trouve essentiellement dans les liqueurs-mères de la seconde cristallisation. Celles-ci sont donc hydrolysées par HCl 2 N pendant 1 heure à 90°. Après neutralisation, l'hydrolysat est chromatographié sur une colonne de polyamide qui est ensuite lavée à l'eau et au méthanol 20 et 40 %. La fraction éluée par le méthanol 40 % fournit par recristallisation dans l'éthanol 50 % la C-β-D-*glucopyranosyl*-6 *quercétine* (VII) sous forme de cristaux jaunes, F 208-211°, $(\alpha)_D$ 0° (Me OH 50 % ; *c* 1,4 g/l), dont le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 259 et 377 nm (log ε 4,19 et 4,18), est déplacé par $AlCl_3$ (270 et 430 nm) et par NaOAc (281, 322 et 395 nm) de la même façon que le spectre ultraviolet de la quercétine : les hydroxyles phénoliques ne sont donc pas substitués.

Le spectre de R. M. N. (60 MHz ; δ^{TMS} 10^{-6}) du triméthylsilyléther (6) dans CCl_4 présente dans la région des protons aromatiques un massif décomposable en un quadruplet (J_m 2 Hz ; J_0 9 Hz) centré à 7,61 (H-6') et un doublet (J_m 2 Hz) à 7,59 (H-2'), un doublet (J_0 9 Hz) à 6,80 (H-5') et un singulet à 6,33 (H-8). Le proton H-1" du glucose apparaît sous forme d'un doublet (J 9Hz) à 4,73 (liaison β-osidique) et les six autres en un massif complexe entre 4,5 et 3,1. L'absence du proton H-6 montre que le glucose est, ici encore, fixé dans cette position.

Le spectre de masse (7) présente le même schéma de fragmentation que celui du C-glucosyl-6 kaempférol.

Dans le cas de la galangine, le mélange réactionnel est hydrolysé par HCl 4 N à la température ordinaire pendant 48 h. Après neutralisation par NaOH et évaporation à sec, le résidu est extrait à l'éthanol. Après évaporation et reprise par l'eau, l'extrait est chromatographié sur une colonne de polyamide qui est lavée à l'eau et au méthanol 20, 40 et 60 %.

La fraction éluée par le méthanol 60 % est rechromatographiée sur une colonne de poudre de cellulose « Solkafloc » dans l'acide acétique 15 %.

Les dernières fractions contiennent la C-β-D-*glucopyranosyl*-8 *galangine* (VIII) qui est obtenue par lyophilisation sous forme d'une poudre jaune, F 186-190°, dont le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 270 et 364 nm (log ε 4,22 et 3,95) est déplacé par $AlCl_3$ (275, 340 et 417 nm) et NaOAc (280 et 394 nm).

Les fractions médianes sont soumises à une nouvelle chromatographie sur une colonne de polyamide comme précédemment. La fraction éluée par le méthanol 60 % donne par lyophilisation la C-β-D-*glucopyranosyl*-6 *galangine* (IX), poudre jaune, F 172-175°, dont le spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 270 et 362 nm (log ε 4,20 et 3,90), déplacé par $AlCl_3$, (278, 340 et 418 nm) et NaOAc (279 et 392 nm), est très voisin de ceux de l'isomère-8 et de la galangine dans les mêmes conditions.

L'identification de ces deux composés, obtenus en très faible quantité (3 à 5 mg à partir de 1 g de galangine), résulte de leurs spectres de masse (7) et de leurs propriétés chromatographiques comparés à ceux des C-glucosides de kaempférol et de quercétine.

Les C-glucosides-8 présentent sur papier « Whatman » n° 1 dans l'acide acétique dilué et dans BAW un R_f plus faible et une fluorescence jaune qui devient très intense en présence de $AlCl_3$, alors que les C-glucosides-6 ont une fluorescence brune qui vire au jaune-vert intense en présence de $AlCl_3$.

TABLEAU.

R_f.	AcOH 15 %.	AcOH 60 %.	BAW (4 : 1 : 5).
C-glucosyl-6 galangine	0,55	0,73	0,72
C-glucosyl-8 galangine	0,37	0,61	0,61
C-glucosyl-6 kaempférol	0,37	0,64	0,55
C-glucosyl-8 kaempférol	0,12	0,42	0,29
C-glucosyl-6 quercétine	0,26	0,52	0,33
C-glucosyl-8 quercétine	0,09	–	–

(*) Séance du 2 février 1970.

([1]) J. Chopin, A. Durix et M. L. Bouillant, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3657.
([2]) J. Chopin et A. Durix, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 951.
([3]) K. Funaoka et M. Tanaka, *Nippon Mokuzai Gakkaishi*, 3, 1957, p. 144; *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 18130.
([4]) *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 705.
([5]) L. Jurd dans T. A. Geissman, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 107.
([6]) Dus à T. J. Mabry et H. Yoshioka.
([7]) Dus à R. Guilluy.
([8]) A. Prox, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3697.
([9]) H. Audier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2892.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du-Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

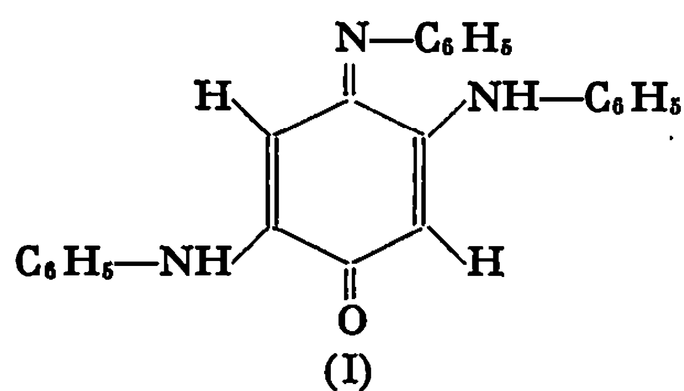
CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la lumière ultraviolette sur la nature des produits d'oxydation de l'aniline par l'oxygène moléculaire.* Note (*) de MM. **Bernard Pouyet** et **Jean Nury**, présentée par M. Georges Champetier.

L'aniline pure à l'état liquide est oxydée par l'oxygène moléculaire. Cette oxydation, faible à 20°C, prend de l'importance lorsque la température dépasse 100°C. En présence de lumière émise par une lampe à vapeur de mercure, haute pression, le phénomène d'oxydation est très marqué dès la température ordinaire. Les produits formés au cours de ces réactions sont différents. Par voie thermique ce sont surtout des composés de structure quinonique qui sont formés (quinones imines substituées principalement), alors que la lumière favorise en outre l'apparition de composés de type purement aromatique (diphénylamine, par exemple).

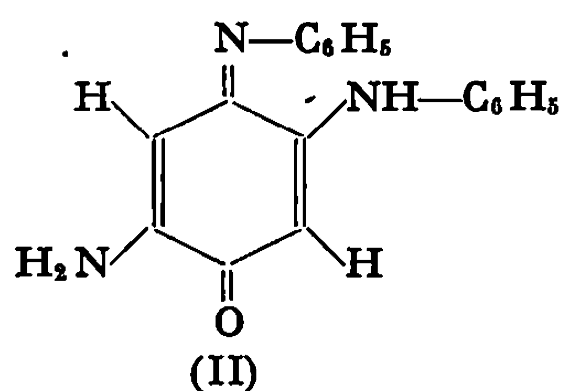
Le phénomène d'oxydation spontanée de l'aniline à l'air et à la lumière a retenu depuis longtemps l'attention des chercheurs; mais la part qui revient à chacun de ces facteurs n'a jamais fait l'objet d'une étude systématique. Il est probable que les mécanismes mis en jeu dans les deux cas sont différents. Pour le vérifier la connaissance des produits formés est du plus grand intérêt. Elle peut, en outre, permettre d'élucider une partie de ces mécanismes.

On retrouve dans les cas étudiés un certain nombre de produits communs avec ceux obtenus par action d'autres oxydants [(1) à (4)]; mais les répartitions sont très différentes. Enfin Gibbs (5) qui a effectué des études sur l'oxydation par l'air et à la lumière solaire a donné quelques résultats qui ne sont pas toujours confirmés dans notre travail.

Action de l'oxygène. — A la température ordinaire, le barbotage de l'oxygène dans l'aniline pure provoque un jaunissement progressif de cette dernière. Au bout d'un temps suffisamment long on peut isoler deux principaux produits. Leurs caractéristiques essentielles permettent de les identifier comme étant des quinones imines substituées en 2 et 5 :



(I)
Dianilino-2.5 N-phényl parabenzoquinone imine.



(II)
Amino-2 anilo-5 N-phényl parabenzoquinone imine.

Un troisième produit (III) en quantité moins importante, n'a pas été identifié, mais le tracé de son spectre infrarouge indique la présence de fonctions amines secondaires et d'un noyau quinonique.

Ces trois produits se forment seuls à la température ordinaire.

En opérant à des températures plus élevées, 110 et 180°C, nous avons observé que :

— les produits (I) et (II) restent les produits principaux, et il s'en forme des quantités de plus en plus importantes;

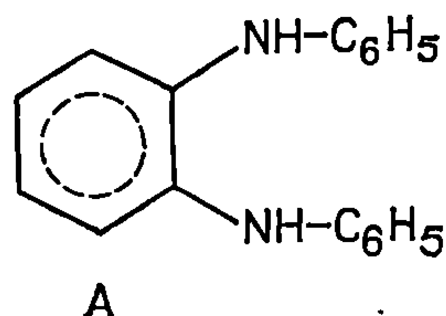
— il se forme un nombre croissant de produits « secondaires », présents en faibles quantités;

— un seul produit nouveau apparaît en quantités notables; nous l'avons identifié comme étant de l'azobenzène (IV). De plus, nous avons observé que ce produit se forme en proportions supérieures à 110°C qu'à 180°C.

Action de l'oxygène et de la lumière. — Au lieu de prendre la température comme agent d'activation, l'emploi de la lumière ultraviolette émise par une lampe à vapeur de mercure haute pression ($\lambda_{max} \simeq 3\,650$ Å) donne de bons résultats quant à la masse totale des produits obtenus. Ces produits sont :

— ceux que donne l'action de l'oxygène seul; les produits (I), (II) et (IV) étant présents en quantités beaucoup plus importantes qu'en l'absence de lumière ultraviolette, à température ordinaire;

— des produits nouveaux, présents en grosses quantités et que nous avons identifiés à de la diphénylamine et à des anilino-diphénylamines telles que le dianilino-1.2 benzène (A).



Il ressort des résultats précédents que :

— l'action de l'oxygène sur l'aniline liquide engendre des produits de structure purement quinonique, à la température ordinaire. Quand la température augmente, il apparaît en outre un produit nouveau : l'azobenzène;

— l'action combinée de la lumière ultraviolette et de l'oxygène donne les mêmes produits que ceux formés sans lumière ultraviolette, mais en quantités très supérieures. De plus, il apparaît des quantités importantes de produits de structure purement aromatique.

En ce qui concerne l'azobenzène, la lumière provoque son apparition dès 20°C, comme le fait l'apport d'énergie calorifique. Mais l'oxygène est nécessaire à la formation de ce composé qui pourtant n'en renferme pas (6).

En conclusion, pour l'influence de la température, il faut retenir que la nature des produits formés n'est pas différente, mais que leur masse globale est nettement augmentée quand la température croît.

Au contraire, l'influence de la lumière ultraviolette engendre deux types de produits. Il semble donc que l'action de la lumière soit double :

— d'une part, elle favorise l'action de l'oxygène sur l'aniline, de façon parallèle à ce qui résulte d'un apport d'énergie calorifique;

— d'autre part, elle engendre de nouveaux produits par un mécanisme différent. Or ces produits apparaissent en l'absence d'oxygène dans l'aniline liquide soumise à l'action des rayons ultraviolets (6). Il n'est donc pas surprenant de les retrouver ici, et il est probable que leur formation résulte d'un mécanisme radicalaire.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) S. Goldschmidt et B. Wurzschmidt, *Chem. Ber.*, 55 B, 1922, p. 3220-3227.
(2) R. Willstätter et R. Majima, *Chem. Ber.*, 43, 1910, p. 2588-2593.
(3) H. Tanabe, *Yakugaku Zasshi*, 77, 1957, p. 161-165.
(4) G. Engelsma et E. Havinga, *Tetrahedron*, 2, 1958, p. 289-195.
(5) H. D. Gibbs, *Philipp. J. Sci.*, A, 1910, p. 5-9.
(6) J. Nury, *Thèse de* 3e *cycle*, Lyon, 30 juin 1967.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Photochimie,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par R. M. N. d'une série de dioxannes-1.3.* Note (*) de MM. **Pierre Maroni, Jean-Pierre Maffrand** et **Jean-Pierre Gorrichon**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons examiné en R. M. N. quatre couples de diastéréoisomères de triméthyl-4.4.5 dioxannes-1.3 mono alcoylés en 6, précisé l'influence des substituants en 4 et 5 sur les déplacements chimiques des protons en 2 et 6 et déterminé les effets induits par le benzène.

Afin de déterminer la configuration et la conformation d'une série de β-diols diastéréoisomères, nous avons effectué la synthèse des dioxannes-1.3 suivants (tableau et *fig.* 1) :

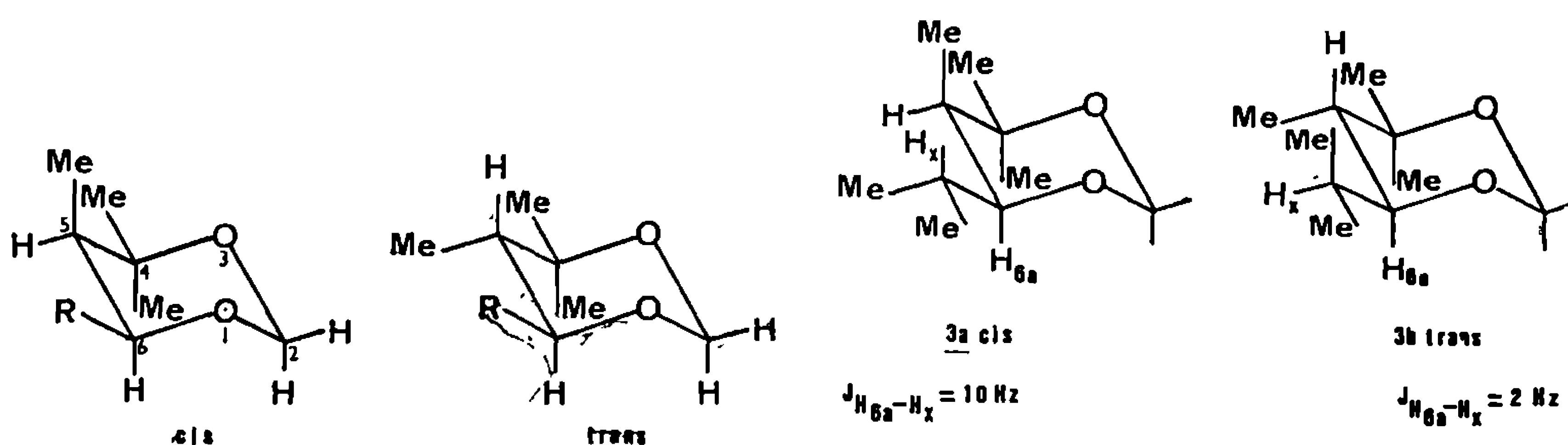


Fig. 1. Fig. 2.

Ces dérivés cycliques sont obtenus à partir des β-diols diastéréoisomères déjà isolés [(1), (2)]. Les valeurs des constantes de couplage $J_{5e\text{-}6a} = 2$ Hz et $J_{5a\text{-}6a} = 10$ Hz permettent d'exclure la présence de formes croisées et suffisent à identifier respectivement les isomères *cis* et *trans*. Les conformations représentées (*fig.* 1) sont vraisemblablement les plus stables : une inversion de cycle paraît improbable en raison de l'interaction 1.3-diaxiale qui se créerait entre les substituants en position 4 et 6. Par ailleurs, nous avons vérifié que le signal du méthyle-5 axial dans l'isomère *cis* apparaît, dans CCl_4 et C_6H_6, à champ plus faible que celui du méthyle-5 équatorial dans l'isomère *trans* [(3), (4)].

L'étude comparative de ces dioxannes en R. M. N. nous permet de préciser l'influence sur les déplacements chimiques des différents protons de ces molécules, soit de l'orientation axiale ou équatoriale du méthyle en position 5, soit de la présence sur le carbone C_4 d'un méthyle axial.

Influence du méthyle en position 5. — *Proton* H_{6a}. — Dans chaque solvant (CCl_4 ou C_6H_6), le signal de ce proton apparaît, pour l'isomère *cis*, à un champ plus faible que le signal du même proton de l'isomère

TABLEAU.

Dioxannes.	Isomères.	Solvants.	$\delta_{H_{2e}}$.	$\delta_{H_{2a}}$.	$\delta_{2e} - \delta_{2a}$.	$\delta_{Me_{4e}}$.	$\delta_{Me_{4a}}$.	$\delta_{Me_{4e}} - \delta_{Me_{4a}}$.	$\delta_{H_{6a}}$.	J_{5e-6a} (*cis*) ou J_{5a-6a} (*trans*).
Me, Me, Me, Me, O, O	1 *a*............	CCl_4	4,64	4,83	—0,19	1,11	1,32	—0,21	4,05	2,0
	cis............	C_6H_6	4,82	4,82	0	1,11	1,11	0	3,86	2,0
	1 *b*............	CCl_4	4,63	4,83	—0,20	1,14	1,18	—0,04	3,40	9,8
	trans..........	C_6H_6	4,83	4,83	0	1,17	0,97	0,20	3,24	9,9
Me, Et, Me, Me, O, O	2 *a*............	CCl_4	4,67	4,81	—0,14	1,12	1,32	—0,20	3,70	2,0
	cis............	C_6H_6	4,81	4,81	0	1,10	1,16	—0,06	3,63	1,5
	2 *b*............	CCl_4	4,68	4,82	—0,14	1,13	1,18	—0,05	3,19	10,0
	trans..........	C_6H_6	4,81	4,81	0	1,17	1,00	0,20	3,11	10,0
Me, *i*Pr, Me, Me, O, O	3 *a*............	CCl_4	4,70	4,77	—0,07	1,13	1,30	—0,17	3,23	2,0
	cis............	C_6H_6	4,84	4,80	0,04	1,12	1,16	—0,04	3,23	1,6
	3 *b*............	CCl_4	4,70	4,80	—0,10	1,13	1,18	—0,05	3,15	10,2
	trans..........	C_6H_6	4,86	4,80	0,06	1,19	1,00	0,19	3,13	10,2
Me, *t*Bu, Me, Me, O, O	4 *a*............	CCl_4	4,76	4,82	—0,06	1,11	1,32	—0,21	3,47	2
	cis............	C_6H_6	4,86	4,83	0,03	1,11	1,20	—0,09	3,47	1,5
	4 *b*............	CCl_4	4,70	4,78	—0,08	1,13	1,19	—0,06	2,94	9,9
	trans..........	C_6H_6	4,91	4,76	0,15	1,17	1,04	0,13	2,91	9,9
Me, Me, Me, O, O	5 *a*............ *cis* (6)..........	CCl_4	4,88	4,60	0,28	1,12	–	–	3,70	2,0
	5 *b*............ *trans* (6).......	CCl_4	4,90	4,60	0,30	1,16	–	–	3,20	9,0
Me, Me, Me, O, O	(5)............	CCl_4	4,74	4,84	—0,10	1,22	1,28	—0,06	3,77	2,8 / 10,8

trans. Si nous comparons les composés 1 *a* et 1 *b* au triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3 ([5]), nous constatons que l'introduction d'un méthyle axial en 5 provoque un déblindage du proton H_{6a} ($0{,}28.10^{-6}$ dans CCl_4) tandis qu'un méthyle équatorial en 5 cause un blindage du même proton ($0{,}37.10^{-6}$ dans CCl_4). Les différences $\delta^{cis}_{H_{6a}} - \delta^{trans}_{H_{6a}}$ observées respectivement pour les composés 2 *a*, 2 *b* et 4 *a*, 4 *b* sont 0,51 et $0{,}53.10^{-6}$, valeurs voisines de celle indiquée ci-dessus ($0{,}65.10^{-6}$). En revanche, cette différence est très faible ($0{,}08.10^{-6}$ pour les isomères 3 *a* et 3 *b* mais ceci peut s'expliquer par une conformation privilégiée du groupe isopropyle compensant alors les effets du méthyle en 5 (*fig.* 2).

Protons H_{2e} *et* H_{2a}. — Seul le signal du proton H_{2e} est élargi par couplage à distance. Dans les isomères *trans*, le phénomène ne peut être attribué qu'à un couplage entre H_{2e} et H_{6a} ([6]). Bien que très faible, il est néanmoins observable. Dans les isomères *cis*, un couplage supplémentaire entre H_{2e} et H_{5e} élargit encore les signaux relatifs à H_{2e} sans qu'il soit possible de calculer avec précision les constantes impliquées. Nous constatons en outre que, dans CCl_4, H_{2e} résonne à champ plus fort que H_{2a} et que l'orientation du méthyle en 5 n'a que très peu d'influence sur les déplacements chimiques de ces protons.

Influence du méthyle axial en position 4. — Si nous comparons les dioxannes 1 *a* et 1 *b* respectivement aux composés méso 5 *a* et 5 *b* ([6]) nous constatons que l'introduction de ce méthyle provoque un blindage de H_{2e} (0,24 et $0{,}27.10^{-6}$ dans CCl_4) et un déblindage de H_{2a} (0,23 et $0{,}23.10^{-6}$ dans CCl_4) et par suite une inversion des résonances de ces protons comme l'a déjà montré Delmau ([5]) pour le triméthyl-4.4.6 dioxanne-1.3.

On observe également un déblindage du proton H_{6a} (0,35 et $0{,}20.10^{-6}$ dans CCl_4).

Effet de solvant. — Le tableau permet de calculer $\Delta = \delta_{CCl_4} - \delta_{C_6H_6}$ pour chaque proton ou groupe de protons.

On remarque que les effets du benzène sont pratiquement les mêmes pour les isomères *cis* et *trans*. Ce solvant affecte particulièrement :

— Le proton H_{2e} (déblindage de l'ordre de $0{,}16.10^{-6}$) sans déplacer le proton H_{2a}. On observe alors un seul pic pour les deux protons H_{2e} et H_{2a} et lorsque R = *i*-Pr ou *t*-Bu il y a même inversion des résonances de ces protons.

— Le proton H_{6a}, tout au moins lorsque R = Me (blindage de l'ordre de $0{,}17.10^{-6}$). Dans les autres cas, le phénomène est faible ou nul vraisemblablement à cause de l'encombrement croissant du groupe R adjacent.

— Le méthyle équatorial en 5 dans les isomères *trans*. Mais nous ne pouvons dans ce cas évaluer avec précision la valeur de Δ (système A_3B

non résolu). Un blindage d'environ 0,25.10^{-6} semble toutefois acceptable [7]. Cet effet est très faible pour un méthyle axial en 5 (isomères *cis*).

— Le méthyle axial en 4 (blindage d'environ 0,17.10^{-6}) sans déplacement notable du méthyle équatorial. Ce dernier résonne dans CCl_4 à champ plus fort [4] que le méthyle axial, ce qui explique pour les isomères *cis*, un rapprochement des signaux, et pour les isomères *trans*, une inversion des résonances.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) J. P. MAFFRAND et P. MARONI, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4201.
(2) J. P. MAFFRAND et P. MARONI, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) E. L. ELIEL et SR. M. C. KNOEBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3444.
(4) J. DELMAU, J. C. DUPLAN et M. DAVIDSON, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 4371.
(5) J. DELMAU, J. C. DUPLAN et M. DAVIDSON, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3939.
(6) P. TISNES, *Doctorat de Spécialité ès sciences*, Toulouse, 1969.
(7) J. E. ANDERSON, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4713.

(*Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (1). *Désamination nitreuse des amino*-20α et *amino*-20β *prégnanes*. Note (*) de MM. **Léon Djakouré**, **André Cavé** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les amino-20 α prégnanes donnent, par désamination nitreuse, les dérivés de substitution (alcools en particulier) avec rétention de configuration, et les amino-20 β prégnanes, presque exclusivement des produits de transposition de la série du *D-homo* androstane. Ces résultats sont en accord avec le fait reconnu que la nature des produits de désamination nitreuse dépend étroitement de l'équilibre conformationnel des molécules de départ.

Bien qu'il ait été longtemps admis qu'un carbocation doit être l'intermédiaire nécessaire dont dérivent les produits au cours de la désamination nitreuse des amines primaires [(2) à (6)], de nombreux travaux faits sur des amines cycliques, amines stéroïdiques en particulier, ont montré que l'ion diazonium doit être un intermédiaire important de cette réaction [(7), (8)]. Il a été, d'autre part, démontré que la nature des produits de désamination dépend étroitement de l'équilibre conformationnel des molécules de départ [(9), (10)].

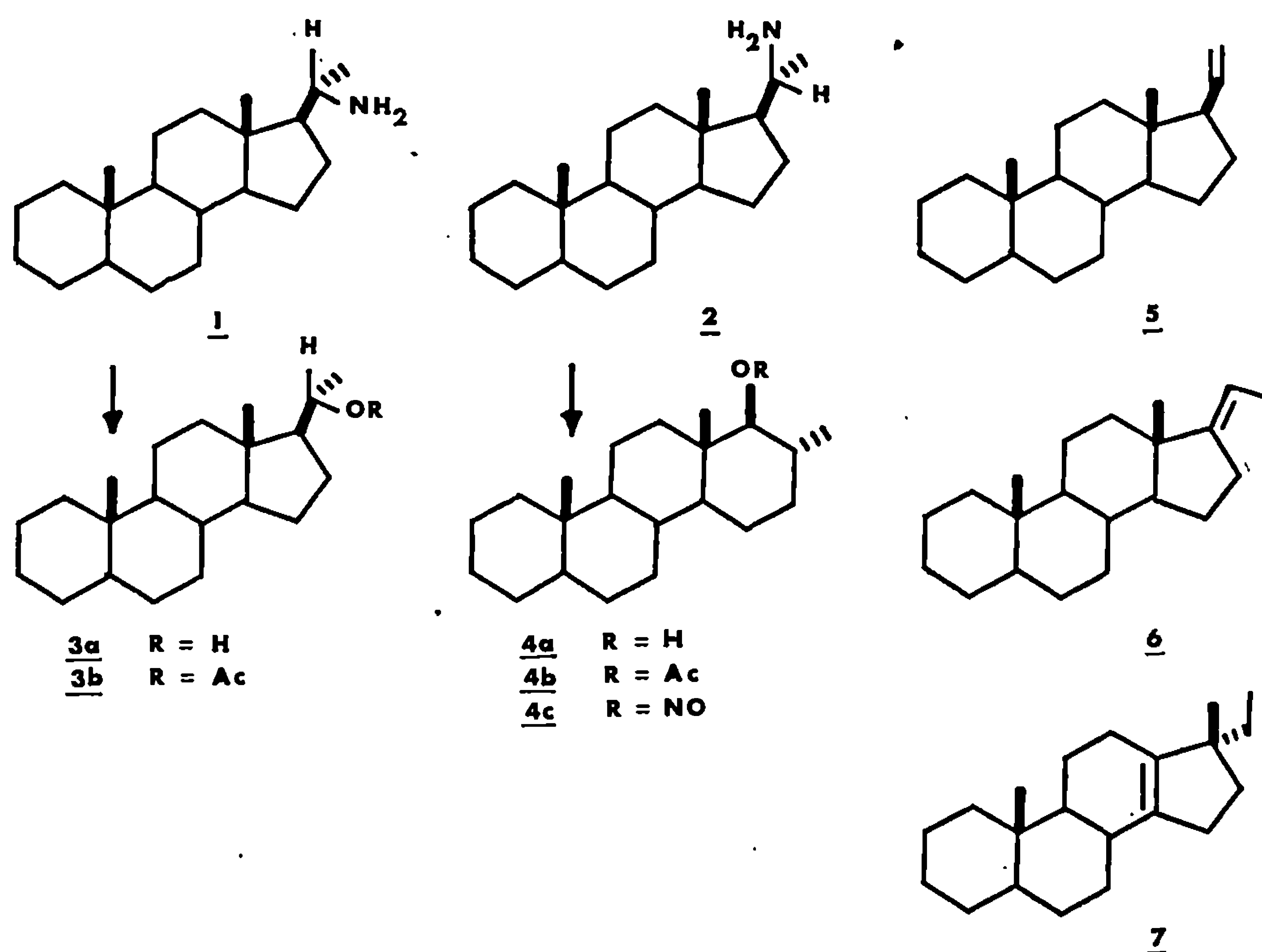
Les amino-20 prégnanes étant facilement accessibles par des méthodes stéréospécifiques (11), il a paru intéressant d'étudier leur comportement au cours de la désamination nitreuse, ce travail faisant suite à une étude sur les substitutions, éliminations et transpositions des tosyloxy-20 stéroïdes [(12), (13)]. Ces recherches ont mis en évidence des différences considérables dans le comportement des tosyloxy-20α et tosyloxy-20β stéroïdes, en particulier au cours de réactions de type ionique, la transposition conduisant à des dérivés de la série des *D-homo* stéroïdes étant une des caractéristiques des tosyloxy-20β.

Il est évident que la réactivité des deux tosylates est liée aux différences bien connues qui existent entre les équilibres conformationnels des stéroïdes substitués en 20α et 20β et l'on doit envisager qu'une réaction de caractère ionique telle que la désamination nitreuse donne, avec chacun des deux épimères, des résultats tout à fait différents.

L'amino-20α prégnane-5α **1** et l'amino-20β prégnane-5α **2** ont été désaminés dans l'acide acétique pur, le mélange acide acétique-eau et dans ce mélange en présence de dioxanne. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau.

La séparation des produits est faite, soit sur colonne d'alumine, soit sur silice et silice imprégnée de nitrate d'argent pour les oléfines. Les produits ont été identifiés par comparaison avec ceux obtenus au cours des précédents travaux [(11), (12), (13)].

Les résultats confirment les prévisions et il est certain que l'équilibre conformationnel des stéroïdes substitués en 20α n'est pas favorable à



1, $C_{21}H_{37}N$, F 127-128°, $[\alpha]_D + 11°,5$ ($CHCl_3$); 2, $C_{21}H_{37}N$, F 151°, $[\alpha]_D + 7°$; 3 *a*, $C_{21}H_{36}O$, F 144°, $[\alpha]_D + 17°$; 3 *b*, $C_{23}H_{38}O_2$, F 122-123°, $[\alpha]_D + 15°$; 4 *a*, $C_{21}H_{36}O$, F 107°, $[\alpha]_D - 4°$; 4 *b*, $C_{23}H_{38}O_2$, F 139-140°, $[\alpha]_D - 32°$; 4 *c*, $C_{21}H_{35}O_2N$, F 140-142°; 5, $C_{21}H_{34}$, F 75°,5, $[\alpha]_D - 4°$; 6, $C_{21}H_{34}$, F 83°, $[\alpha]_D + 18°$; 7, $C_{21}H_{34}$, incristallisable [(13), *b*].

l'extension du cycle D, qu'il s'agisse des tosylates ou des amines. Au contraire, l'amino-20β prégnane-5α donne presque exclusivement des produits de transposition et très peu d'élimination. Le comportement des deux amines aurait été le même si la réaction avait passé par un véritable cation qui

TABLEAU.

Amino-20α prégnane-5α.		AcOH (%).	AcOH-eau (%).	AcOH-dioxanne-eau (%).
Élimination		6	30	28
$\Delta^{20,21}$	5	2,5	18	14
Δ^{17} *trans*	6	2,5	4	7
$\Delta^{13,14}$	7	1	8	7
Substitution		94	70	72
Hydroxy-20α	3 *a*	35	58	38
Acétoxy-20α	3 *b*	35	2	15
Hydroxy-17 *a*β	4 *a*	12	10	17
Acétoxy-17 *a*β	4 *b*	12	Traces	6
Amino-20β prégnane-5α.				
Élimination		7	7	7
$\Delta^{20,21}$	5	4	4	4
Substitution		90	90	90
Hydroxy-17 *a*β	4 *a*	40	15	30
Acétoxy-17 *a*β	4 *b*	40	25	25
	4 *c*	10	50	35

aurait été identique dans les deux cas. On doit noter, d'autre part, la formation d'esters nitreux dans le cas des amino-20β stéroïdes. Ceci ne semble pas être le cas des amino-20α prégnanes. La formation d'esters nitreux et nitriques avait été observée, en faible quantité au cours de la désamination nitreuse de l'holarrhimine ([14]), ([15]).

(*) Séance du 9 février 1970.

([1]) F. Khuong-Huu, D. Herlem et M. Bénéchie, *Alcaloïdes stéroïdiques* C III (*Bull. Soc. chim. Fr.*, sous presse).

([2]) P. Brewster, F. Hiron, E. D. Hugues, C. K. Ingold et P. A. D. S. Rao, *Nature*, 166, 1950, p. 178.

([3]) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, G. Bell and Son Ldt, London, 1953, p. 396.

([4]) G. Lamaty, C. Tapiero et R. Wylde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2039.

([5]) J. Grimeau et A. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2415.

([6]) M. S. Silver, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1686.

([7]) C. W. Shoppee, D. E. Evans et G. H. Summers, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 97.

([8]) R. J. W. Cremlyn, D. L. Garmaise et C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1847.

([9]) A. Streitwieser, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 861.

([10]) E. White et F. W. Bachelor, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 77.

([11]) M. Lebœuf, A. Cavé et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2100.

([12]) M. Lebœuf, A. Cavé et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1090.

([13]) *a*. M. Lebœuf, A. Cavé et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1619; *b*. *Ibid.*, 1969, p. 1624; *c*. *Ibid.*, 1969, p. 1628.

([14]) M. Ram, D. D. Godse et P. K. Bhattacharyya, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 1457.

([15]) R. Boschan et R. T. Merow, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 485.

(Groupe des Laboratoires
du Centre National
de la Recherche Scientifique,
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
91-Gif-sur-Yvette, Essonne.)

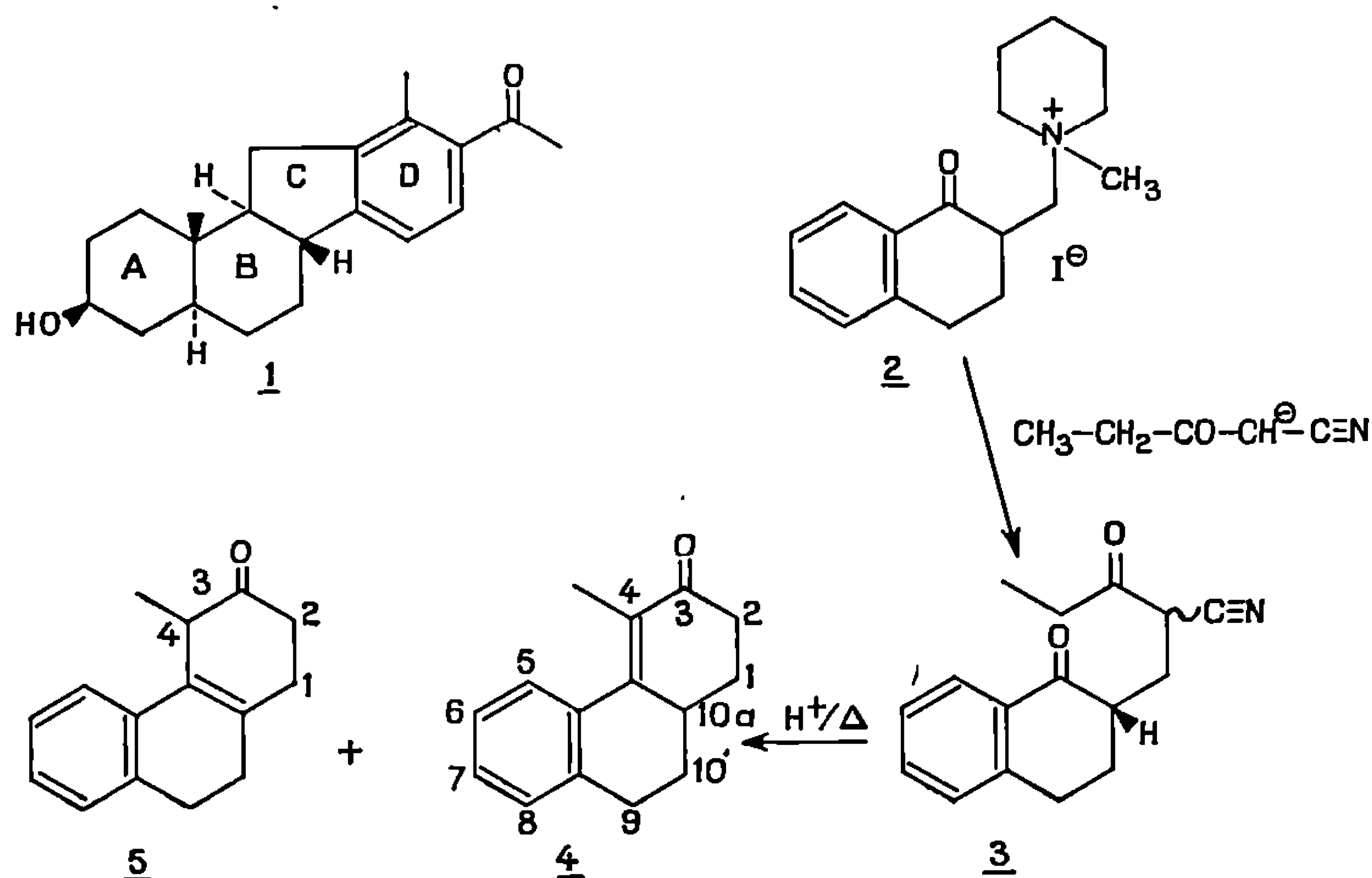
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions modèles relatives à la synthèse totale de la vératramine. Construction du cycle D : synthèse de l'acétyl-3 méthyl-4 fluorène.* Note (*) de MM. **Eric Brown** et **Michel Ragault**, présentée par M. Henri Normant.

L'intermédiaire 1 a été utilisé ([1]) dans la synthèse de la vératramine, et nous pensons qu'il est possible de synthétiser 1 en partant d'une benz(e) indénone-2 convenable qui fournirait le squelette des cycles A, B et C.

Le composé 1 se distingue d'un stéroïde classique essentiellement par son cycle C à cinq carbones et par son cycle D aromatique et substitué par des groupements méthyle et acétyle.

Dans un premier stade, nous nous sommes efforcés de mettre au point une construction de ce cycle D et nous décrivons ci-après les réactions modèles effectuées dans ce sens.

La réaction de Mannich sur la tétralone-1 conduit à l'iodométhylate décrit 2 ([2]) qui, traité par le sel de sodium du propanoylacétonitrile conduit au dicétonitrile 3 dont un seul isomère cristallise dans l'éther avec un rendement de 60 % (F 75-75°,5; $\nu_{C\equiv N} = 2\,245$ cm^{-1}; $\nu_{C=O} = 1725$ et 1675 cm^{-1}).



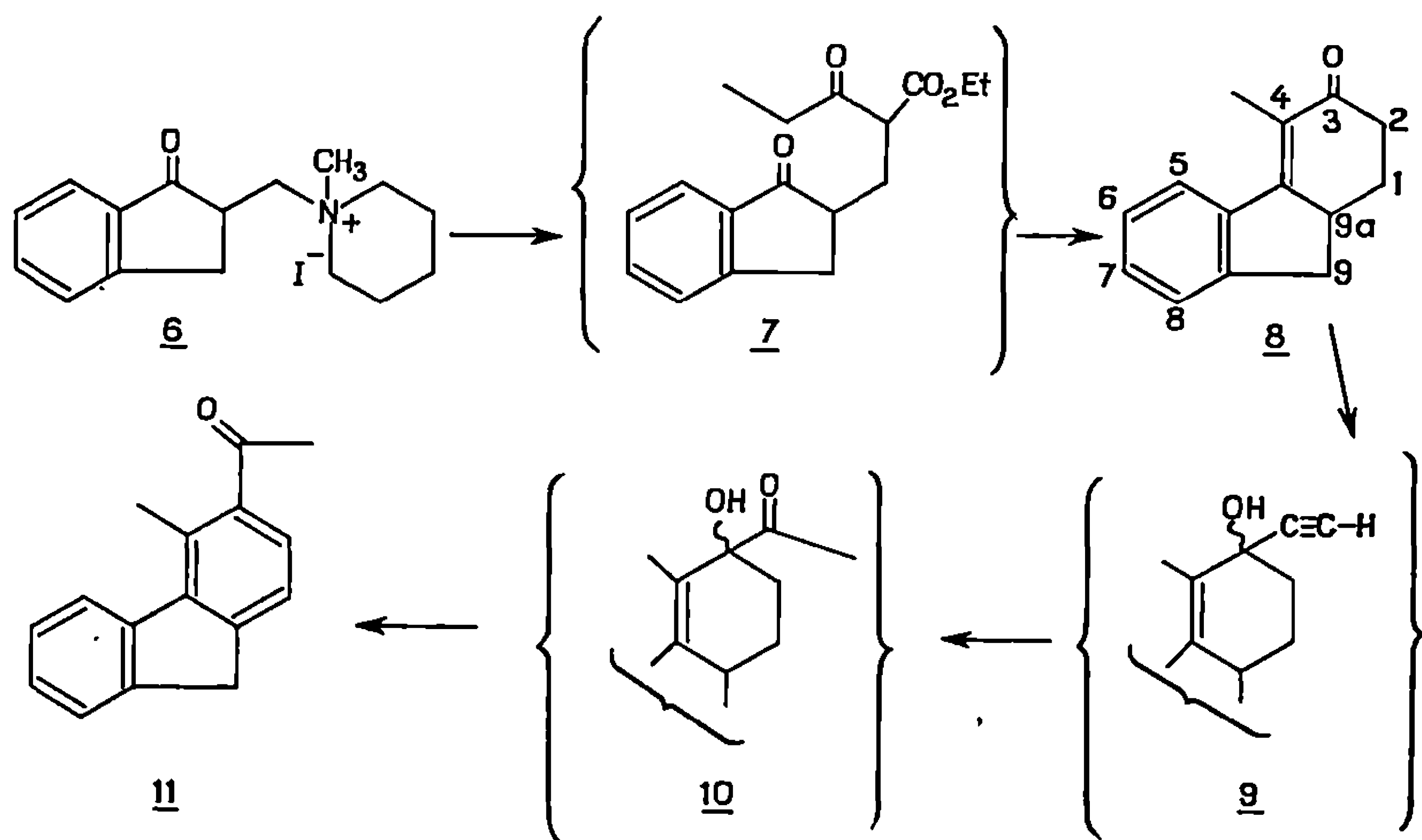
La 10 *aH-méthyl-4 tétrahydro*-1.2.9.10 *phénanthrone*-3 (4) et la 4 *H-méthyl-4 tétrahydro*-1.2.9.10 *phénanthrone*-3 (5) sont obtenues par crotonisation de 3 en milieu HCl concentré, et sont séparables par C.P.V. (SE 30, 200°) (proportions sensiblement équivalentes).

Spectre infrarouge de 4 : $\nu_{C=O} = 1660\ cm^{-1}$ et le spectre R.M.N. présente un singulet de méthyle à $\delta = 2{,}0.10^{-6}$.

Spectre infrarouge de 5 : $\nu_{C=O} = 1720\ cm^{-1}$ et le spectre R.M.N. présente un doublet de méthyle centré à $\delta = 1{,}25.10^{-6}$.

Le mélange de 4 + 5 fournit une seule DNP (F 258-259°) qui est celle de 4 comme le montre l'examen des spectres ultraviolets de DNP de cétones conjuguées analogues [$\lambda_{max}(CH_2Cl_2)$ de cette DNP : 399 mμ].

L'iodométhylate 6, dérivé de la base de Mannich de l'indanone-1 ([2]), traité par le sel de sodium du propanoylacétate d'éthyle conduit probablement à l'intermédiaire non isolé 7, qui, pàr action de la potasse aqueuse ([3]) fournit la 9 *aH-dihydro*-1.2 *méthyl*-4 *fluorénone*-3 (8) avec un rendement de 62 % à partir de 6 (F 65°; $\nu_{C=O} = 1665\ cm^{-1}$). La cétone 8 a également été préparée par condensation de la chloro-1 pentanone-3 sur le sel de sodium de l'hydroxyméthylène-2 indanone-1 (Rdt 60 %). Le spectre de R.M.N. de 8 présente un singulet de méthyle à $\delta = 2{,}2.10^{-6}$. DNP de 8 : F 263°. Ultraviolet (CH_2Cl_2) $\lambda_{max} = 403$ mμ. L'action d'un excès de bromure d'éthynylmagnésium ([4]) sur 8 conduit à l'alcool acétylénique 9 ($\nu_{OH} = 3\ 400\ cm^{-1}$; $\nu_{C\equiv H} = 3\ 300$ et $2\ 100\ cm^{-1}$) qui n'est pas isolé. L'alcool acétylénique 9 est transformé en *acétyl*-3 *méthyl*-4 *fluorène* (11)



par hydratation de Kutscheroff ([5]), suivie d'aromatisation sur palladium à 200° (F 50°).

Spectre infrarouge : $\nu_{CO} = 1675\ cm^{-1}$.

Spectre de R.M.N. : $\delta = 2{,}60.10^{-6}$, singulet de méthyle-4 (aire 3); $\delta = 2{,}80.10^{-6}$, singulet de l'acétyle-3 (aire 3); $\delta = 3{,}90.10^{-6}$, singulet des hydrogènes en 9 (aire 2), massifs à $\delta = 7{,}4$ et 8.10^{-6} (hydrogènes des cycles aromatiques) (aire 6).

De bonnes analyses élémentaires ont été obtenues pour les composés nouveaux 3, 4, 5, 8 et 11.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

(1) W. S. JOHNSON, H. DE JONGH, C. COVERDALE, J. SCOTT et U. BURCKHARDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4523.
(2) J. O. JILEK, M. BOROVICKA et M. PROTIVA, *Chem. Lisiy*, 46, 1952, p. 292.
(3) A. L. WILDS et J. A. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 86.
(4) E. R. H. JONES, L. SKATTEBÖL et M. C. WHITTING, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4765.
(5) W. J. HICKINBOTTOM, *Reactions of Organic Compounds*, Longmann, London, 1969, p. 66.

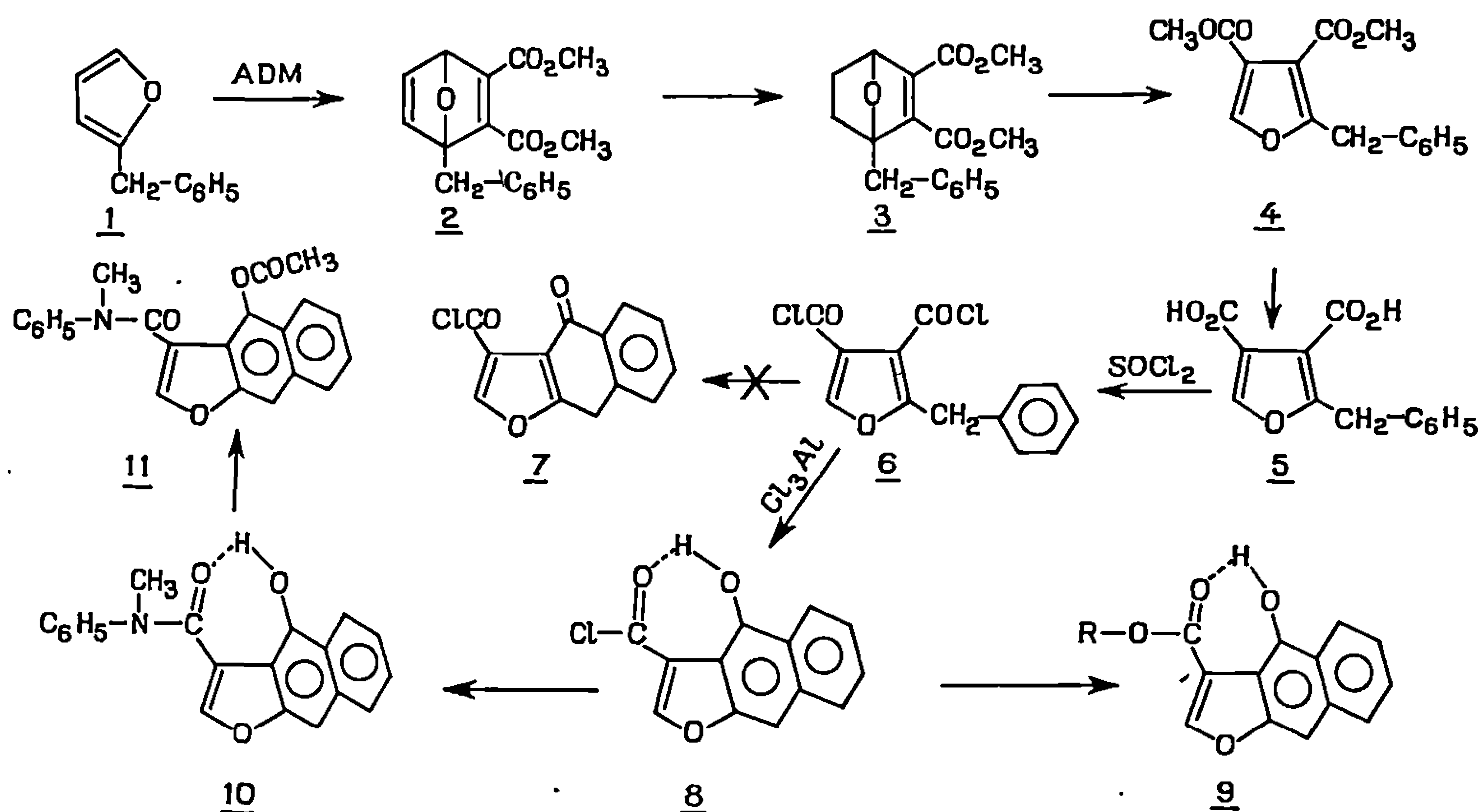
(Laboratoire de Synthèse organique,
Centre Universitaire,
route de Laval, 72-Le Mans,
Sarthe.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés du naphto-*[2.3-*b*] *furanne.* Note (*) de M. **Louis Mavoungou Gomès**, présentée par M. Henri Normant.

On prépare successivement les benzyl-2, dibenzyl-2.5 et benzyl-2 (β-phényl) éthyl-5, dicarbométhoxy-3.4 furanne. La cyclisation intramoléculaire des dichlorures d'acides correspondant à ces esters donne respectivement les dérivés des : naphto-(2.3-*b*] furanne, dinaphto-[2.3-*b*; 2'.3'-*d*] furanne, benzo-[4.5] cyclohepta-[1.2-*b*] naphto-[2.3-*d*] furanne.

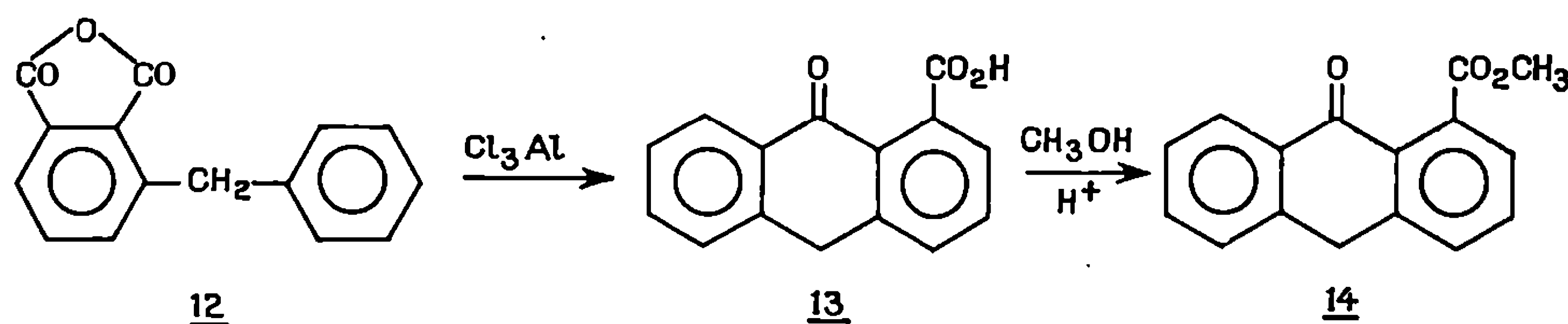
L'acylation intramoléculaire des radicaux arylalkyle substitués en position 2 ou 2 et 5 dans les dichlorocarbonyl-3. 4 furannes, permet d'accéder au groupe du naphto-[2.3-*b*] furanne.

A. Dérivés du naphto-[2.3-*b*] furanne. — Sans être isolé, le produit d'addition diénique 2 entre le benzyl-2 furanne 1 et l'acétylène dicarboxylate de méthyle (ADM) est transformé en diester furannique 4 par réaction d'Alder-Rickert ([1]). Le dichlorure d'acide 6, difficile à purifier, réagit avec le chlorure d'aluminium en donnant le chlorure d'acide phénol 8 et non pas le dérivé cétonique 7. L'on prépare ensuite l'acide 9 (R = H), l'ester méthylique 9 (R = CH_3), et un amide 10. La structure phénolique des composés 8, 9, 10, est établie par la spectrographie infrarouge, qui indique une chélation des fonctions carbonylées se traduisant par un abaissement très sensible des fréquences $\nu_{C=O}$ correspondantes. Cette chélation disparaît par acétylation 11.



A propos de cette forme phénolique, nous avons fait la constatation suivante en série anthracénique isostère : la cyclisation de l'anhydride

benzyl-3 phtalique 12 par le chlorure d'aluminium donne la carboxy-1 anthrone-9, 13, estérifiable en carbométhoxy-1 anthrone-9, 14. Les formes anthranoliques tautomères des produits 13 et 14 ne sont pas obtenues dans les conditions de ces réactions ([2]).



Benzyl-1 *dicarbométhoxy*-2.3 *oxa*-7 *bicyclo*-[2.2.1] *heptène*-2, (3). $C_{17}H_{18}O_5$: F (éther-éther de pétrole) 54°.

Benzyl-2 *dicarbométhoxy*-3.4 *furanne* (4). $C_{15}H_{14}O_5$: $É_{10}$ 201°; n_D^{15} 1,5402; d_4^{16} 1,217.

Benzyl-2 *dicarboxy*-3.4 *furanne* (5). $C_{13}H_{10}O_5$: F (éthanol) 167°.

Chlorocarbonyl-3 *hydroxy*-4 *naptho*-[2.3-*b*] *furanne* (8). $C_{13}H_7ClO_3$: F (chloroforme-éther) 164-165°. Infrarouge (Cl_3CH) : ν_{OH}, 3 500 à 3 300 cm^{-1}; ν_{CO}, 1715 cm^{-1}.

Carboxy-3 *hydroxy*-4 *naptho*-[2.3-*b*] *furanne* (9) (R = H). $C_{13}H_8O_4$: F (éthanol-eau) 254°. Infrarouge (KBr) : ν_{OH}, 3 500 à 2 600 cm^{-1}; ν_{OH}, 1645 cm^{-1}.

Carbométhoxy-3 *hydroxy*-4 *naphto*-[2.3-*b*] *furanne* (9) (R = CH_3). $C_{14}H_{10}O_4$: F (méthanol) 153°. Infrarouge (KBr) : ν_{OH}, 3 300 à 3 000 cm^{-1}; ν_{CO}, 1680 cm^{-1}.

(N-*méthyl*, N-*phényl*) *carboxamido*-3 *hydroxy*-4 *naphto*-[2.3-*b*] *furanne* (10). $C_{20}H_{15}NO_3$: F (benzène) 187°. Infrarouge (KBr) : ν_{OH}, 3150 à 2650 cm^{-1}; ν_{CO}, 1585 cm^{-1} ([3]).

(N-*méthyl*, N-*phényl*) *carboxamido*-3 *acétoxy*-4 *naptho*-[2.3-*b*] *furanne* (11). $C_{22}H_{17}NO_4$: F (benzène) 172°. Infrarouge (KBr) : $\nu_{CO\,(acétate)}$, 1760 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(amide)}$, 1642 cm^{-1}.

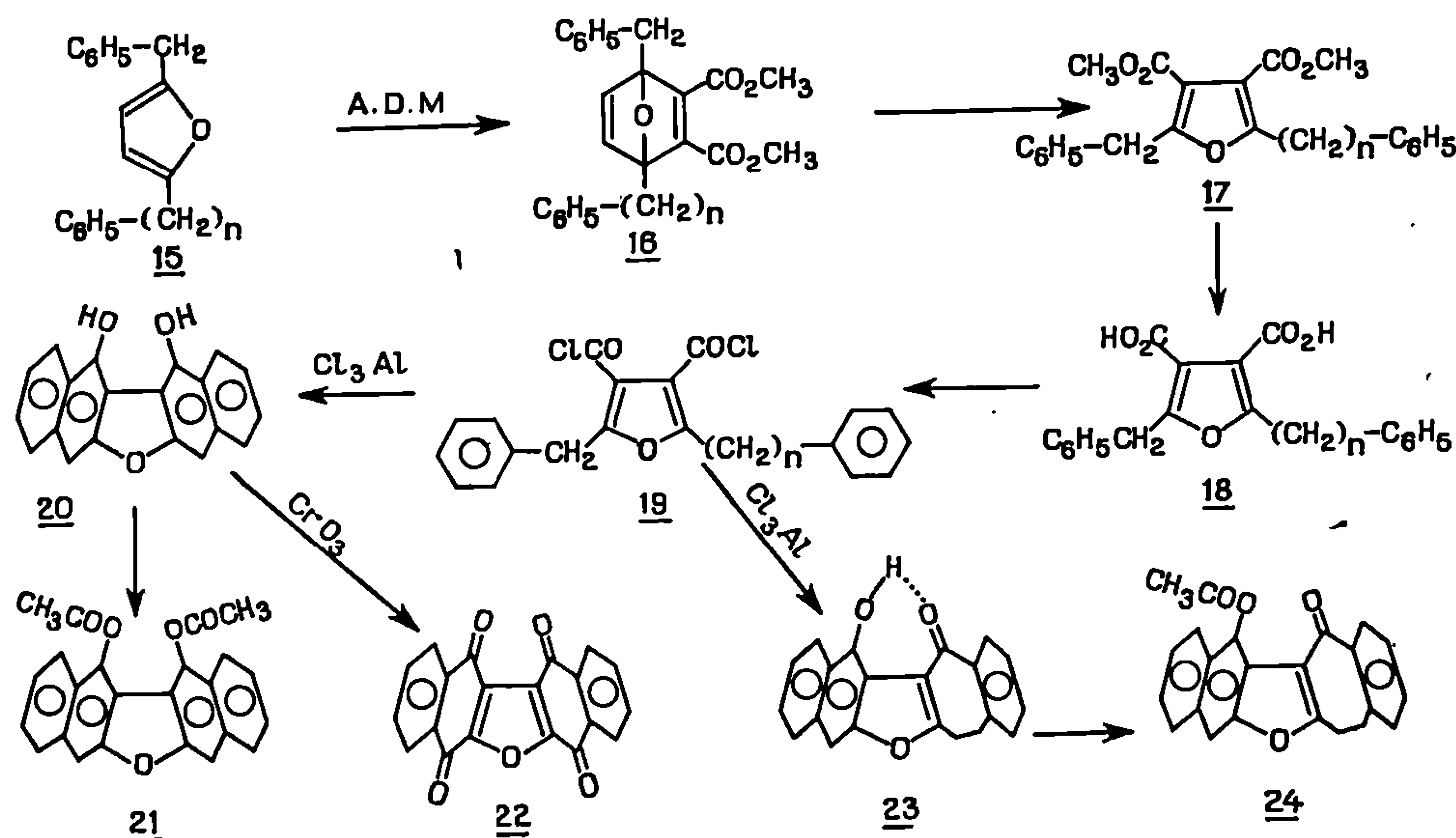
Anhydride benzyl-3 *phtalique* (12). $C_{15}H_{10}O_3$: F (Cl_4C) 93°. Infrarouge (KBr) : 1835 et 1775 cm^{-1}.

Carboxy-1 *anthrone*-9, (13). $C_{15}H_{10}O_3$: F (CH_3CO_2H) 213°. Infrarouge (KBr) : ν_{OH}, 3 300 à 2 550 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(acide)}$, 1695 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(cétone)}$, 1655 cm^{-1}.

Carbométhoxy-1 *anthrone*-9, (14). $C_{16}H_{12}O_3$: F (éther) 110°. Infrarouge (KBr) : $\nu_{CO\,(ester)}$, 1720 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(cétone)}$, 1655 cm^{-1}.

B. Dérivés du dinaphto-[2.3-*b*; 2′, 3′-*d*] furanne. — Les dérivés de cet hétérocycle biologiquement actif ([4]) sont obtenus à partir du dibenzyl-2.5 dichlorocarbonyl-3.4 furanne 19 (*n* = 1), composé difficile à purifier. Le diène utilisé est le dibenzyl-2.5 furanne 15 (*n* = 1), et l'on isole les produits intermédiaires correspondants 16, 17, 18 (*n* = 1). La double

acylation intramoléculaire du dichlorure 19 ($n = 1$) donne le diphénol 20, que l'on acétyle en diacétate 21 et oxyde en diquinone 22.



Dibenzyl-2.5 *furanne* (15) ($n = 1$). $C_{18}H_{16}O$: $É_{18}$ 215°; F (éther de pétrole) 51°.

Dibenzyl-1.4 *dicarbométhoxy*-2.3 *oxa*-7 *bicyclo*-[2.2.1] *heptadiène*-2.5, (16) ($n = 1$). $C_{24}H_{22}O_5$: F (éther de pétrole) 97°.

Dibenzyl-2.5 *dicarbométhoxy*-3.4 *furanne* (17) ($n = 1$). $C_{22}H_{20}O_5$: $É_{18}$ 268°; n_D^{20} 1,5630.

. *Dibenzyl* - 2.5 *dicarboxy* - 3.4 *furanne* (18) ($n = 1$). $C_{20}H_{16}O_5$: F (CH_3CO_2H) 204°.

Dihydroxy-12.13. *dinaphto*-[2.3-*b*; 2'.3'-*d*] *furanne* (20). ($C_{20}H_{12}O_3$) : F (THF-benzène) 283-284°. Infrarouge (KBr) : ν_{OH}, 3 500 et 3 300 cm^{-1}.

Diacétoxy-12.13 *dinaphto*-[2.3-*b*; 2'.3'-*d*] *furanne* (21). $C_{24}H_{16}O_5$: F (nitrométhane) 236°. Infrarouge (KBr) : $\nu_{CO} = 1770$ cm^{-1}. Ultraviolet (éthanol) ([5]) : λ_{max}(nm) : 215 *e*, 227 *e*, 245, 254, 272, 282, 292, 303, 319, 325 *e*, 336, 350 *e*, 370 et 389.

Tétraoxo-5.7.12.13 *dinaphto*-[2.3-*b*; 2'.3'-*d*] *furanne* (22). $C_{20}H_8O_5$: F (nitrométhane) 354-356°. Litt. ([6]) 349-350°. Infrarouge (KBr) : ν_{CO}, 1680 et 1693 cm^{-1}.

C. Dérivés du benzo - [4.5] cyclohepta - [1.2-*b*] naphto - [2.3-*d*] furanne. — Les dérivés de ce nouvel hétérocycle sont synthétisés suivant le schéma précédent, en utilisant au départ le benzyl-2 (β-phényl)éthyl-5 furanne 15 ($n = 2$). Les produits intermédiaires 16 et 19 ($n = 2$) ne sont pas isolés. La chélation du carbonyle dans la cétone phénolique 23, disparaît par acétylation 24.

Benzyl-2 (β-*phényl*) *éthyl*-5 *furanne* (15) ($n = 2$). $C_{19}H_{18}O$: $É_{14}$ 214°; n_D^{20} 1,5710; d_4^{20} 1,042.

Benzyl-2 (β-*phényl*) *éthyl*-5 *dicarbométhoxy*-3.4 *furanne* (17) ($n = 2$). $C_{23}H_{22}O_5$: $É_{10}$ 263°; n_D^{20} 1,510; d_4^{20} 1,159.

Benzyl-2 (β-*phényl*) *éthyl*-5 *dicarboxy*-3.4 *furanne* (18) ($n = 2$). $C_{21}H_{18}O_5$: F (CH_3CO_2H) 202°.

Hydroxy-14 *one*-13 *benzo*-[4.5] *cyclohepta*-[1.2-*b*] *naphto*-[2.3-*d*] *furanne* (23). $C_{21}H_{14}O_3$: F (benzène) 196°. Infrarouge (KBr) : ν_{OH}, 3 600 à 2 700 cm^{-1}; $\nu_{CO\ et\ C=C}$, 1610, 1590 et 1560 cm^{-1}. Ultraviolet (éthanol) : λ_{max} (nm) : 225, 248, 260 *e*, 297 *e*, 312 *e*, 333 et 347.

Acétoxy-14 *one*-13 *benzo*-[4.5] *cyclohepta*-[1.2-*b*] *naphto*-[2.3-*d*] *furanne* (24). $C_{23}H_{16}O_4$: F (benzène) 206°. Infrarouge (KBr) : $\nu_{CO\,(acétate)}$, 1763 cm^{-1}; $\nu_{CO\,(cétone)}$, 1630 cm^{-1}.

Cette méthode d'accès aux systèmes furanniques polycycliques permet d'envisager la synthèse d'autres édifices hétérocycliques et de composés naphtofuranniques d'origine naturelle. Les études se poursuivent dans ce sens.

(*) Séance du 2 février 1970.

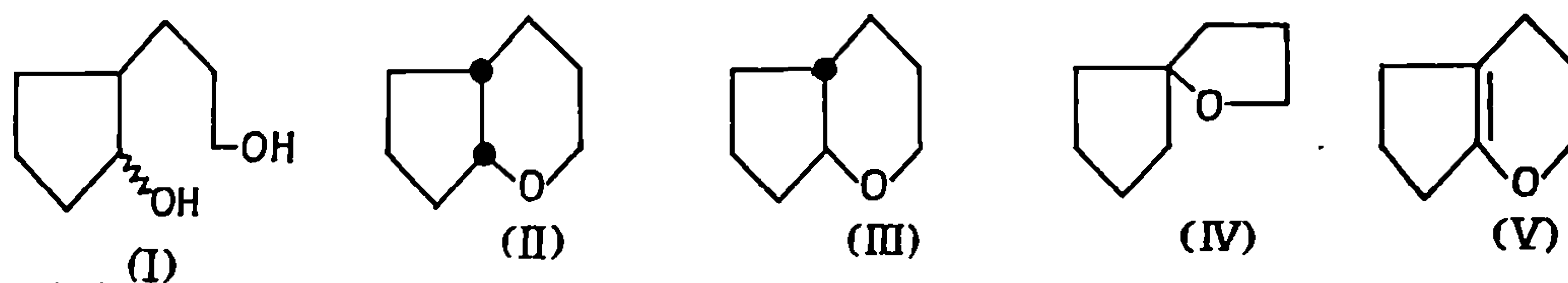
(1) K. Alder et H. F. Rickert, *Chem. Ber.*, 70, 1937, p. 1354.
(2) J. Mathieu et A. Allais, *Principes de Synthèse organique*, Masson, Paris, 1957, p. 326.
(3) L. J. Bellamy, *The Infared Spectra of Complex molecules*, Methuen, Londres, 1958, p. 213.
(4) N. P. Buu-Hoï et Do-Phuo-Chien, *Z. Naturforsch.*, B, 22, (5), 1967, p. 532.
(5) J. N. Chatterjea, R. F. Curtis et S. P. Dhoubadel, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 765.
(6) S. C. Hooker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1212.

(*Équipe de Recherches C. N. R. S.* n° 14,
Faculté libre des Sciences,
B. P. n° 858, 49-*Angers*,
Maine-et-Loire.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les cyclopentatétrahydropyrannes accolés ou spiro, et leurs homologues.* Note (*) de MM. **Michel Queroix** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

La cyclisation des ω-hydroxyalkyl-2 cyclopentanols par l'acide polyphosphorique conduit surtout aux composés spiranniques, tandis que les alcoolates magnésiens d'ω-bromoalkyl-2 cyclopentanols sont cyclisés sans transposition.

Dans une Note précédente ([1]) l'un de nous décrivait, avec J. M. Normant, l'accès aux cyclopenta-[*b*] tétrahydropyrannes, par cyclisation de l'ω-hydroxypropyl-2 cyclopentanol (I) au moyen de divers agents : acide polyphosphorique, acide *p*-toluène sulfonique ([2]), acide phosphorique. Selon le réactif employé, on pouvait obtenir trois composés isomères en proportions variables.



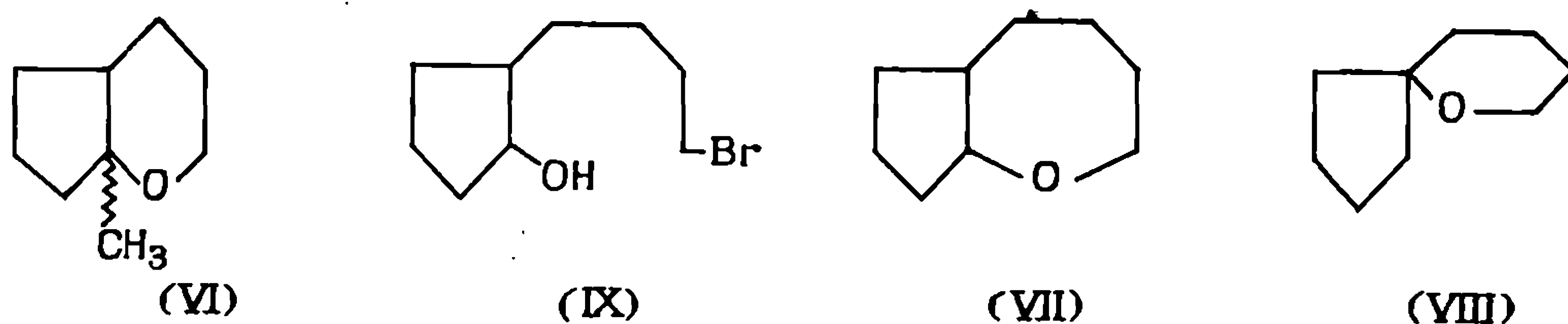
L'un d'eux, (II), a été identifié comme étant l'isomère de jonction *cis*, identique au produit d'hydrogénation catalytique du cyclopenta-[*b*] dihydropyranne (V). Une ambiguïté subsistait concernant la structure d'un composé que nous avions appelé *trans*, et celle d'un autre, formé seulement en quantité appréciable dans le cas de la cyclisation par le chlorure de tosyle.

En fait, ce dernier composé est le cyclopenta-[*b*] tétrahydropyranne *trans* (III), et celui qui avait été appelé *trans* est le tétrahydrofuranne spirannique (IV) ou oxa-1 spiro-[4.4] nonane.

Le spiranne (IV) est obtenu presque quantitativement par traitement de (I) par l'acide polyphosphorique (P. P. A.) et son spectre de R. M. N. est très semblable à celui de l'oxa-1 spiro-[5.4] décane (VIII) décrit ci-dessous : les deux protons en α de l'oxygène donnent en R. M. N. un triplet à $3,66.10^{-6}$ nettement différencié. Dans la cyclisation de (I), par le P. P. A., une transposition de carbocations précède donc la cyclisation.

La prédominance constante de l'isomère de jonction *cis* (II), vis-à-vis de (III), résulte de ce que la fermeture *cis* est stériquement favorisée, dans ces cyclisations en milieu acide. La séparation des alcools (I) épimères, actuellement en cours, permettra de mieux analyser la réaction.

Dans ce domaine des hétérocycles oxygénés, nous avons réalisé la synthèse de cyclopenta-[*b*] tétrahydropyrannes possédant un méthyle angulaire (VI) et du cyclopenta-[*b*] oxépanne (VII).



(VI) (IX) (VII) (VIII)

a. Cyclopenta-[*b*] tétrahydropyrannes. — Le méthyl-9 cyclopenta-[*b*] tétrahydropyranne (VI) est aisément accessible à partir de la bromo-3′ propyl-2 cyclopentanone ([3]) : par action de l'iodure de méthylmagnésium, il se forme un alcoolate magnésien qui est cyclisé en (VI) par chauffage dans le HMPT, après départ de l'éther (Rdt 55 %).

Cette méthode de cyclisation a été récemment publiée par Leroux et Combret ([4]), qui ont d'ailleurs obtenu des produits assez voisins du spiranne (VIII).

Le composé (VI) est obtenu sous forme du mélange des deux isomères de jonction, dans la proportion 4/1.

Les spectres de R. M. N. de ces isomères, séparables par C. P. V., sont identiques.

b. Cyclopenta-[*b*] oxépanne (VII) et oxa-1 spiro-[5.4] décane (VIII). — Les composés du type (VII) ont pu être préparés par cyclisation du bromo-4′ butyl-2 cyclopentanol (IX) obtenu selon ([3]) à partir de l'ester de Dieckmann. Le traitement de (IX) par le bromure d'éthylmagnésium, suivi de changement de solvant et chauffage dans le HMPT, conduit au mélange des isomères (VII) (Rdt 50 %).

Soumise à l'action de l'iodure de méthylmagnésium, la bromo-4′ butyl-2 cyclopentanone conduit au méthyl-10 cyclopenta-[*b*] oxépanne, homologue de (VI), et obtenu lui aussi sous forme de mélange d'isomères.

L'hydrolyse alcaline de (IX) conduit au glycol, que l'acide polyphosphorique transforme en oxa-1 spiro-[5.4] décane (VIII), Rdt 60 %. La synthèse de ce spiranne peut être réalisée directement — ce qui apporte une preuve de structure — par la méthode de Leroux et Combret ([4]), à partir de la cyclopentanone, opposée au monomagnésien du dibromo-1.4 butane : (VIII) est le seul produit formé dans la réaction (Rdt 60 %).

Ainsi, la cyclisation acide des ω-hydroxyalkyl-2 cyclopentanols peut conduire à un mélange des cyclopenta-[*b*] tétrahydropyrannes ou -oxépannes et du spiranne isomère, tandis que la méthode aux alcoolates magnésiens, appliquée aux bromoalkyl cyclopentanols convenables, permet d'obtenir l'un ou l'autre de ces types de composés.

Description des produits obtenus.

1. *Méthyl-9 cyclopenta-*[*b*] *tétrahydropyranne* (forme A) : $\acute{E}_{15}$ 64°; n_D^{25} 1,4635.

Spectre infrarouge : 1080 et 1060 cm^{-1} (C—O—C).

Spectre R. M. N. : massif entre 1,4 et 1,9.10^{-6} (11 protons); triplet entre 3,4 et 3,7.10^{-6} (2 protons).

2. *Méthyl-9 cyclopenta-[b] tétrahydropyranne* (forme B) : $É_{15}$ 64°; n_D^{25} 1,4680.

Spectre infrarouge : 1080 (bande plus forte que dans la forme A), 1060 et 975 cm^{-1}.

Spectre R. M. N. : pratiquement identique à celui de la forme A.

3. *Cyclopenta-[b] oxépanne* (forme A) : $É_{15}$ 72°; n_D^{25} 1,4700.

Spectre infrarouge : 1120 cm^{-1}.

Spectre R. M. N. : massif entre 1,2 et 2.10^{-6} (13 protons); massif entre 2,9 et 3,4.10^{-6} (3 protons).

4. *Cyclopenta-[b] oxépanne* (forme B) : $É_{15}$ 72°; n_D^{25} 1,4710.

Spectre infrarouge : 1125 cm^{-1}.

Spectre R. M. N. : identique au précédent.

5. *Méthyl-10 cyclopenta-[b] oxépanne* (mélange *cis* + *trans*) : $É_{15}$ 80°; n_D^{25} 1,4695.

Spectre R. M. N. : pic à 1,20.10^{-6} (CH_3), massif entre 0,9 et 2,4.10^{-6} (13 protons); massif 3,4-3,9.10^{-6} (2 protons).

6. *Oxa-1 spiro-[5.4] décane* : $É_{15}$ 70°; n_D^{25} 1,4643.

Spectre infrarouge : 2950, 1440, 1090, 1050 et 1010 cm^{-1} (bandes fines).

Spectre R. M. N. : massif entre 1,2 et 2.10^{-6} (14 protons); triplet 3,4-3,7.10^{-6} (2 protons).

Pour les composés 1 et 2, 3 et 4, nous indiquons des formes A et B, la stéréochimie de la jonction n'étant pas parfaitement établie. Les temps de rétention et les indices de réfraction plus faibles pour les formes A seraient en faveur d'une jonction *cis*.

Les résultats d'analyse ont été satisfaisants.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) J. M. NORMANT et P. MAITTE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 323.

(2) M. PROCHAZKA et J. V. CERNY, *Tétrahédron*, 1961, p. 29.

(3) R. MAYER, G. WENSCHUH et W. TOPELMANN, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1616.

(4) J. C. COMBRET et Y. LEROUX, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1178; Y. LEROUX, N. V. P. DA ROCHA et J. C. COMBRET, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1512.

(*Laboratoire de Chimie XIV,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

GAUTHIER-VILLARS
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55

180 950-70

Imprimé en France

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-DIXIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

DEUXIÈME PARTIE : MARS-AVRIL 1970



PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1970

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évolution de la texture initiale d'un coke en fonction de la nature de l'agent gazéifiant. Parallélisme d'évolution de la texture en oxyréactivité et carboxyréactivité.* Note (*) de MM. **Yves Grillet** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié comparativement l'évolution de la texture initiale du coke métallurgique de Reden au cours de sa gazéification par O_2 et CO_2. On démontre l'existence d'un parallélisme étroit entre l'évolution de cette texture en oxy- et en carboxyréactivité. Dans certaines conditions, il est même possible que l'évolution de la surface développée en fonction du degré d'usure soit identique dans les deux cas.

De nombreux auteurs ([4]) ont admis ou tenté de prouver l'existence de variations parallèles de la carboxyréactivité, de l'oxyréactivité et de l'hydroréactivité de carbones donnés. Des travaux récents, ayant pour objet l'étude des cinétiques d'oxydation de graphites et de cokes par O_2, CO_2, H_2O, renseignent sur les valeurs des vitesses initiales : V_{CO_2} et V_{H_2O} ([7]), des vitesses spécifiques $(V)/(S)_{O_2}$ et $(V)/(S)_{CO_2}$, et des énergies d'activation : E_{O_2} et E_{CO_2} ([5]). Leliakina et coll. ([6]) montrent notamment, en gazéifiant un même coke à 950°C par CO_2, H_2O et l'air, que les surfaces développées vont en décroissant lorsqu'on passe de la vapeur d'eau au gaz carbonique, et à l'air. Remarquons qu'à cette température élevée, la gazéification du carbone par l'air a certainement lieu en régime de diffusion, alors que celles par CO_2 et H_2O s'effectuent, sans doute, en régime chimique.

On évite cet inconvénient grave, en appliquant des méthodes d'étude identiques à celles que nous avons mises au point lors de l'examen du phénomène de mémoire des cokes vis-à-vis de leur température d'oxydation ([2]). Pour cela, nous réalisons sur un même échantillon de coke de Reden, carbone que l'on considère généralement comme un échantillon type des cokes métallurgiques ([9]), des oxydations successives [ou transformations T ([2]), ([3])], non seulement en changeant la température d'oxydation en cours de manipulation, mais aussi, en remplaçant l'oxygène par l'anhydride carbonique et *vice versa*.

Cette étude nécessite de très nombreux essais, aussi, ne mentionnerons-nous ici que quelques-uns d'entre eux.

Les principaux résultats que nous avons ainsi obtenus, sont les suivants :

1. Transformations : T (carboxyréactivité → oxyréactivité). — Les cinq courbes de la figure 1 correspondent à des gazéifications du coke de Reden par l'oxygène à 475°C. A cette température et pour la granulométrie 0,4-1 mm utilisée, la gazéification du coke s'opère en régime chimique [([1]), ([9])] : la courbe $R = f(U)$ correspondante est la courbe C.

Les courbes 1, 2, 3 et 4 se rapportent à des transformations caractérisées par des températures de réaction avec CO_2 de 850, 875, 900 et 950°C, la masse de carbone initiale m_0 étant de 200 mg.

Pour un degré d'usure constant (environ 22 %), aux surfaces développées qui sont d'autant plus faibles que l'action du CO_2 sur le carbone a lieu

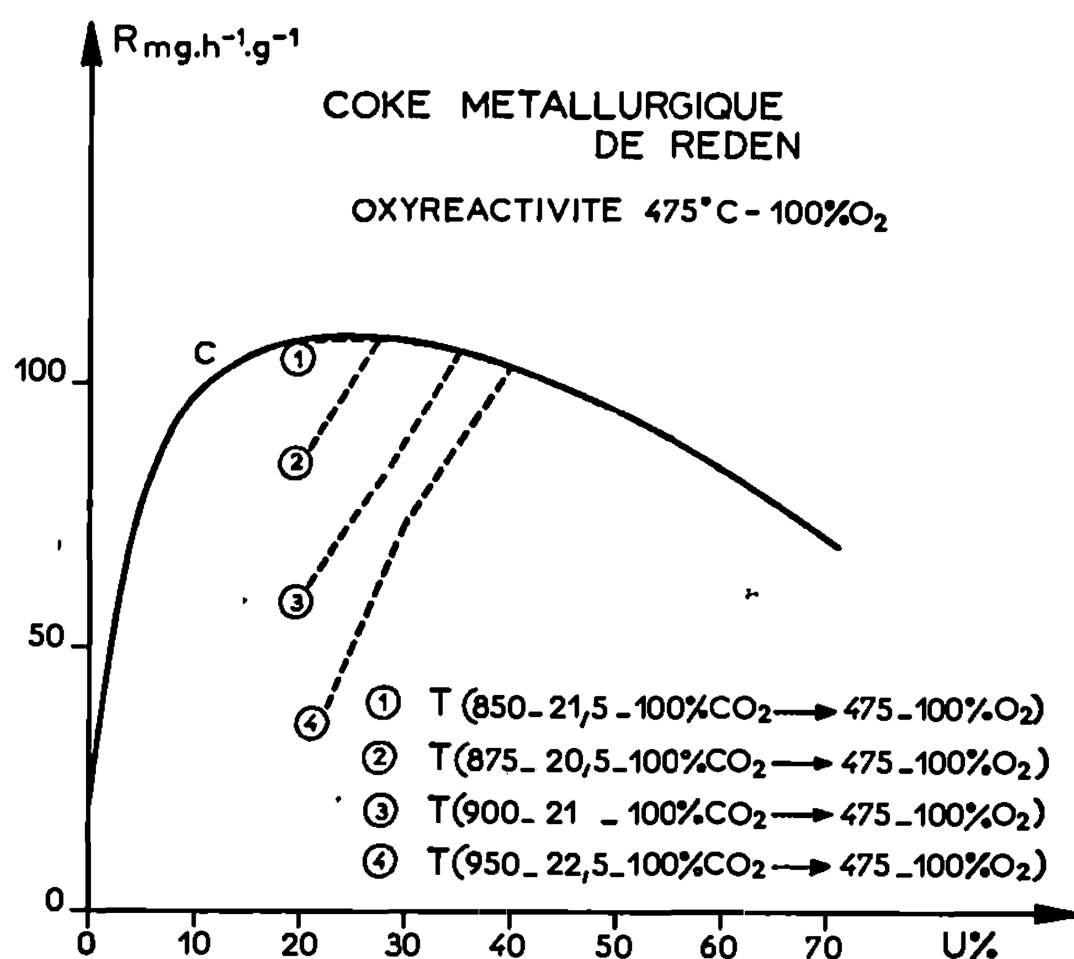


Fig. 1. — Variations de la réactivité du coke de Reden, en fonction du degré d'usure, pour une gazéification directe par l'oxygène à 475°C (courbe C) et pour quatre transformations : T (carboxyréactivité → oxyréactivité).

à des températures de plus en plus élevées, correspondent les valeurs d'oxyréactivité initiales les plus petites.

La courbe 1 étant entièrement confondue avec C, on peut en déduire que pour U = 21,5 % d'une part, l'étendue de la surface de l'échantillon, accessible à 850°C au gaz carbonique (ou la surface développée, puisque celle-ci, déterminée par adsorption d'azote à 77°K peut être considérée comme proportionnelle à la surface active lorsque la gazéification a lieu en régime chimique), est égale à celle résultant de l'oxydation par l'oxygène à 475°C; d'autre part, l'état de la texture est le même dans les deux cas (même distribution de pores) puisque les courbes $R = f(U)$ sont confondues.

2. Transformations : T (oxyréactivité → carboxyréactivité). — Comme précédemment, les courbes de réactivité correspondant à ces transformations renseignent sur l'état de la texture du coke suivant qu'il est gazéifié par l'oxygène ou le gaz carbonique. Par exemple, on peut déduire des courbes représentées (*fig.* 2), que, pour U = 13 % la texture du coke de Reden, gazéifié par l'oxygène à 475°C (ou 500°C), est caractérisée par des pores beaucoup plus fins que ceux révélés au même degré d'usure

par CO_2 à 875°C puisque la courbe 1 (ou la courbe 2) est située au-dessus de la courbe C_1.

Toutefois, il faut insister sur le fait suivant :

Les courbes de référence C_1 et C_2 (*fig.* 2) correspondent respectivement, la première, à la gazéification de 100 mg de carbone à 875°C par CO_2 pur

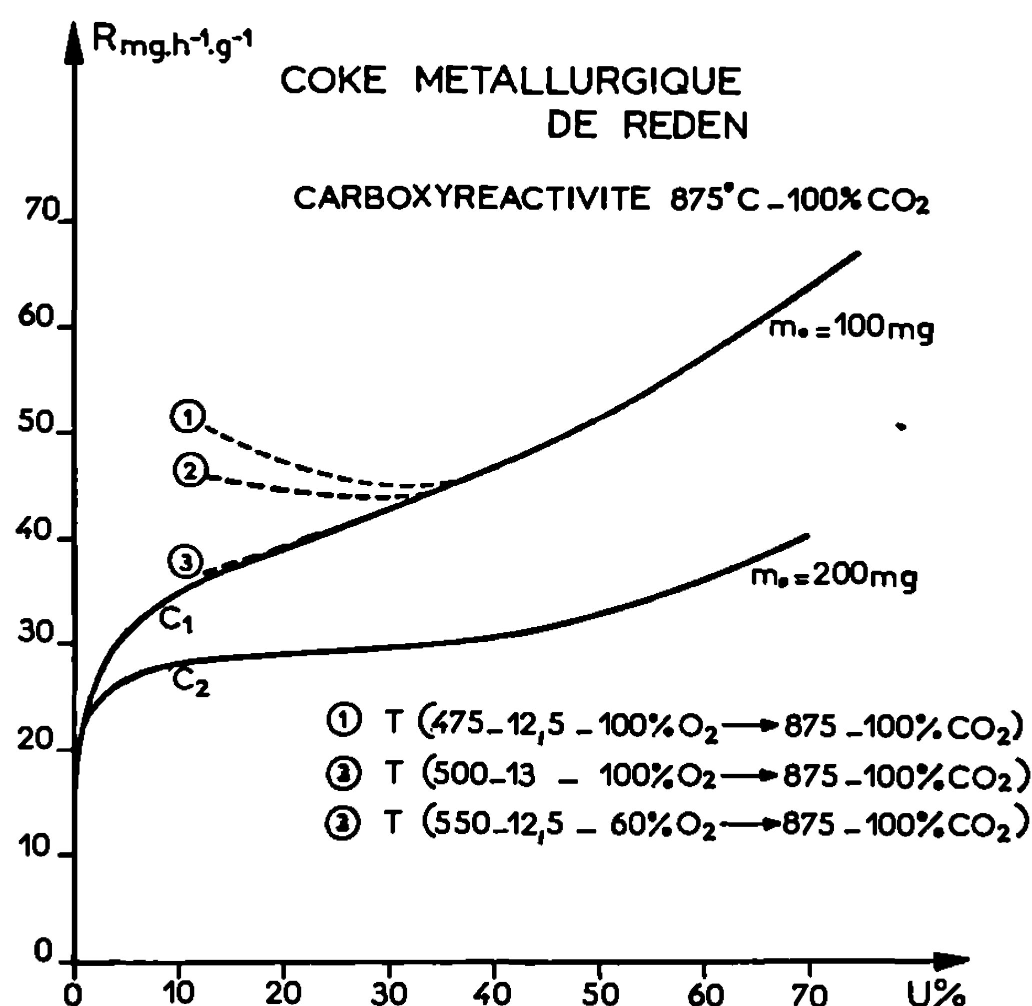


Fig. 2. — Variations de la réactivité du coke de Reden, en fonction du degré d'usure, pour deux gazéifications directes par CO_2 à 875°C (courbe C_1 pour $m_0 = 100$ mg et C_2 pour $m_0 = 200$ mg) et pour trois transformations T (oxyréactivité → carboxyréactivité).

et la deuxième, à celle de 200 mg à la même température. Ces courbes sont très différentes car en carboxyréactivité l'effet inhibiteur du CO résultant de la réaction fait que les résultats sont fonction de la masse mise en jeu (effet masse). Ainsi, plus la masse initiale de carbone est grande, plus la réactivité moyenne de l'échantillon à la température considérée, est faible et nous avons d'autre part constaté que l'évolution de la texture du carbone en carboxyréactivité isotherme variait avec la masse initiale m_0 de l'échantillon. A usure constante, la surface développée est d'autant plus grande que la masse m_0 est plus importante. Ceci confirme les résultats de Perrot et Bastick ([8]) qui suggèrent qu'un excès de CO favorise la gazéification du carbone par l'anhydride carbonique en régime chimique.

3. Les courbes de variations de surface développée S en fonction du taux de gazéification U du coke par l'oxygène à 550°C et par l'anhydride carbonique (avec $m_0 = 100$ mg) à 875°C sont confondues; de même les courbes :

$$[S = f(U)]_{475^\circ C-O}, \quad \text{et} \quad [S = f(U)]_{850^\circ C-CO}, \qquad m_0 = 200 \text{ mg}$$

le sont aussi.

En résumé, moyennant certaines conditions opératoires de masse et de température, il est possible que l'évolution de la texture initiale du coke de Reden au cours de sa gazéification par O_2 et CO_2 soit la même. Un écart de température, par exemple de 25°C, entraîne des modifications de texture beaucoup plus importantes en oxyréactivité qu'en carboxyréactivité

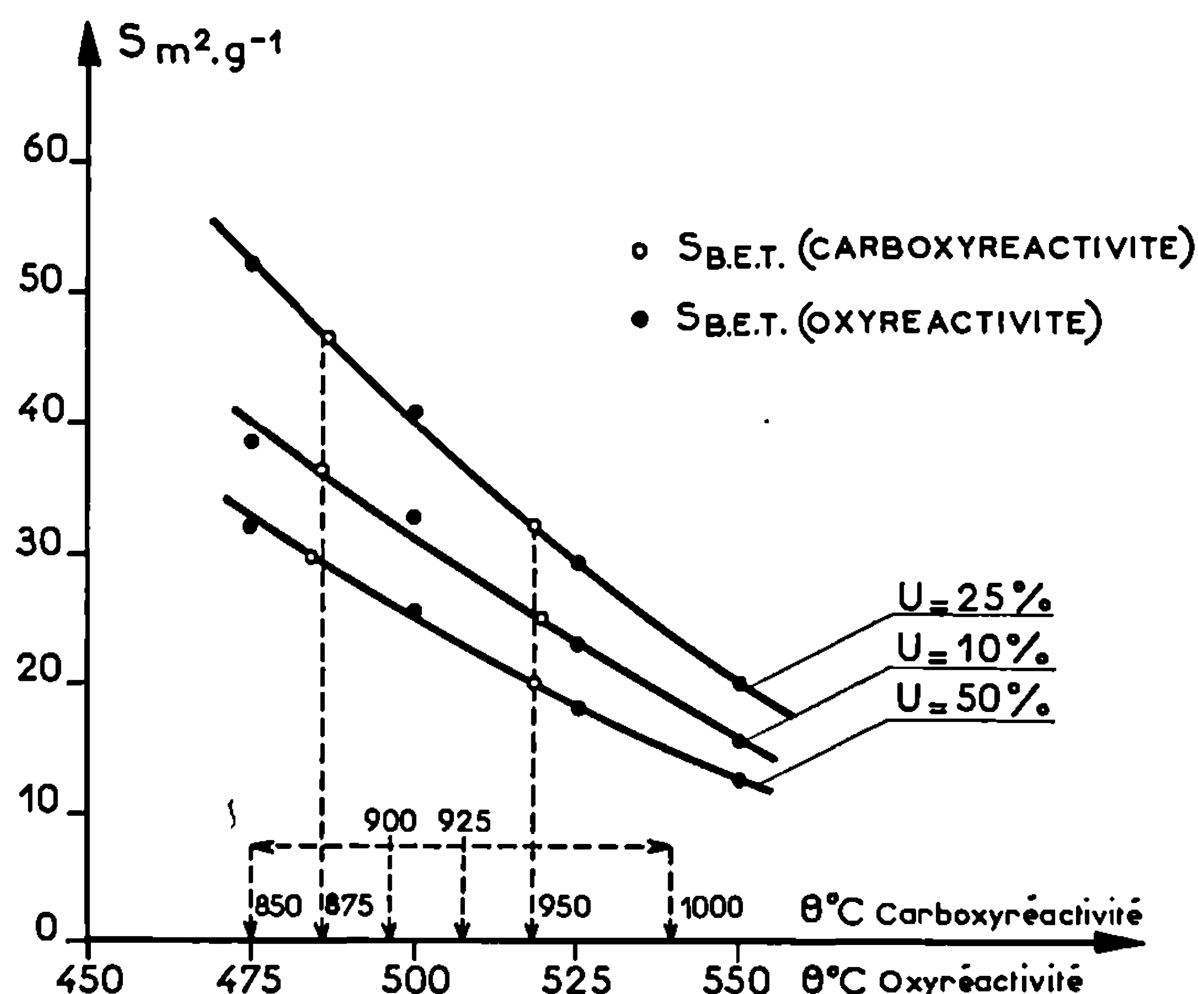


Fig. 3. — Variations de la surface développée du coke de Reden en fonction des températures de carboxyréactivité et d'oxyréactivité, pour des degrés d'usure de : 10, 25 et 50 %.

comme on le remarque sur la figure 3, où nous avons tracé les courbes $S = f(\theta)$, en oxyréactivité, pour U = 10, 25 et 50 % et porté ensuite, à usure équivalente, les valeurs des surfaces développées par CO_2 à 875°C et 950°C pour m_0 = 200 mg.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) Y. Grillet, P. Rebaudières et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2423.
(2) Y. Grillet et H. Guérin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 125.
(3) Y. Grillet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 726.
(4) Cité par H. Guérin dans *Le Problème de la réactivité des combustibles solides*, Dunod, Paris, 1945.
(5) F. M. Lang, P. Magnier et S. May, *Proccedings of the fifth Conference on Carbon*, I, Pergamon Press, 1962, p. 171.
(6) T. M. Leliakina, D. Iou. Gambourg et M. N. Beloughina, *Khimiia, i Tekhnologiya Topliva*, 1964, p. 38.
(7) J. M. Perrot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3198.
(8) J. M. Perrot et M. Bastick, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 769.
(9) P. Rebaudières, *Thèse Doctorat ès-Sciences*, Orsay, 1965.

(Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Faculté des Sciences, 91-Orsay, Essonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des phénomènes de réduction dans certains oxydes mixtes* MO_2, $n\ TiO_2$. Note (*) de Mme **Andrée Kahn-Harari** et Mlle **Jeanine Théry**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le comportement de certains oxydes mixtes MO_2, $n\ TiO_2$ vis-à-vis de réducteurs classiques (H_2, CO) est étudié. Deux cas sont envisagés : celui d'un oxyde MO_2 non réductible (ZrO_2, HfO_2 ou ThO_2) et celui d'un oxyde MO_2 sensible à la réduction (CeO_2).

Dans plusieurs publications précédentes [(1), (2)] nous avons étudié la structure cristalline de certains oxydes mixtes MO_2, $n\ TiO_2$ (M = Zr, Hf, Ce, Th). Nous nous proposons de décrire ici le comportement de ces oxydes ($HfTiO_4$ et $ZrTiO_4$, $CeTi_2O_6$ et $ThTi_2O_6$), vis-à-vis de la réduction par l'hydrogène et l'oxyde de carbone.

Cette étude nous a conduits à envisager deux groupes de composés :

a. les oxydes mixtes où l'oxyde MO_2 associé à TiO_2, n'est pas sensible aux agents réducteurs utilisés dans nos conditions expérimentales : ZrO_2, HfO_2, ThO_2. Seul Ti^{IV} peut être réduit;

b. les oxydes mixtes dans lesquels l'oxyde MO_2 a une stabilité voisine de celle de TiO_2; les deux cations M^{4+} et Ti^{4+} peuvent alors se trouver dans des états d'oxydation inférieurs. C'est le cas de l'oxyde mixte $CeTi_2O_6$ ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$, $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{(4-x)+}$, avec $0 < x < 1$).

La réduction est effectuée dans un domaine de température compris entre 1 000°C (courant de H_2 ou CO) et 2 000°C (plasma d'hydrogène).

Premier groupe : oxyde MO_2 non réductible. — Au cours de la réduction des oxydes $ZrTiO_4$ et $HfTiO_4$ à des températures supérieures à 1 500°C, on observe la formation d'une phase cubique de type fluorine, de paramètre $a = 5$ Å. Des expériences thermogravimétriques de réoxydation montrent que le titane y est engagé dans l'état moyen $Ti^{3,33+}$ (correspondant à Ti_3O_5). La structure fluorine est donc stabilisée par la présence de Ti^{3+}.

Par chauffage en milieu rigoureusement inerte vers 1 150°C, cette phase fluorine donne naissance à une phase monoclinique, identique à la forme baddeyleite de la zircone. Le même résultat est obtenu par réduction directe des composés $MTiO_4$ à 1 150°C.

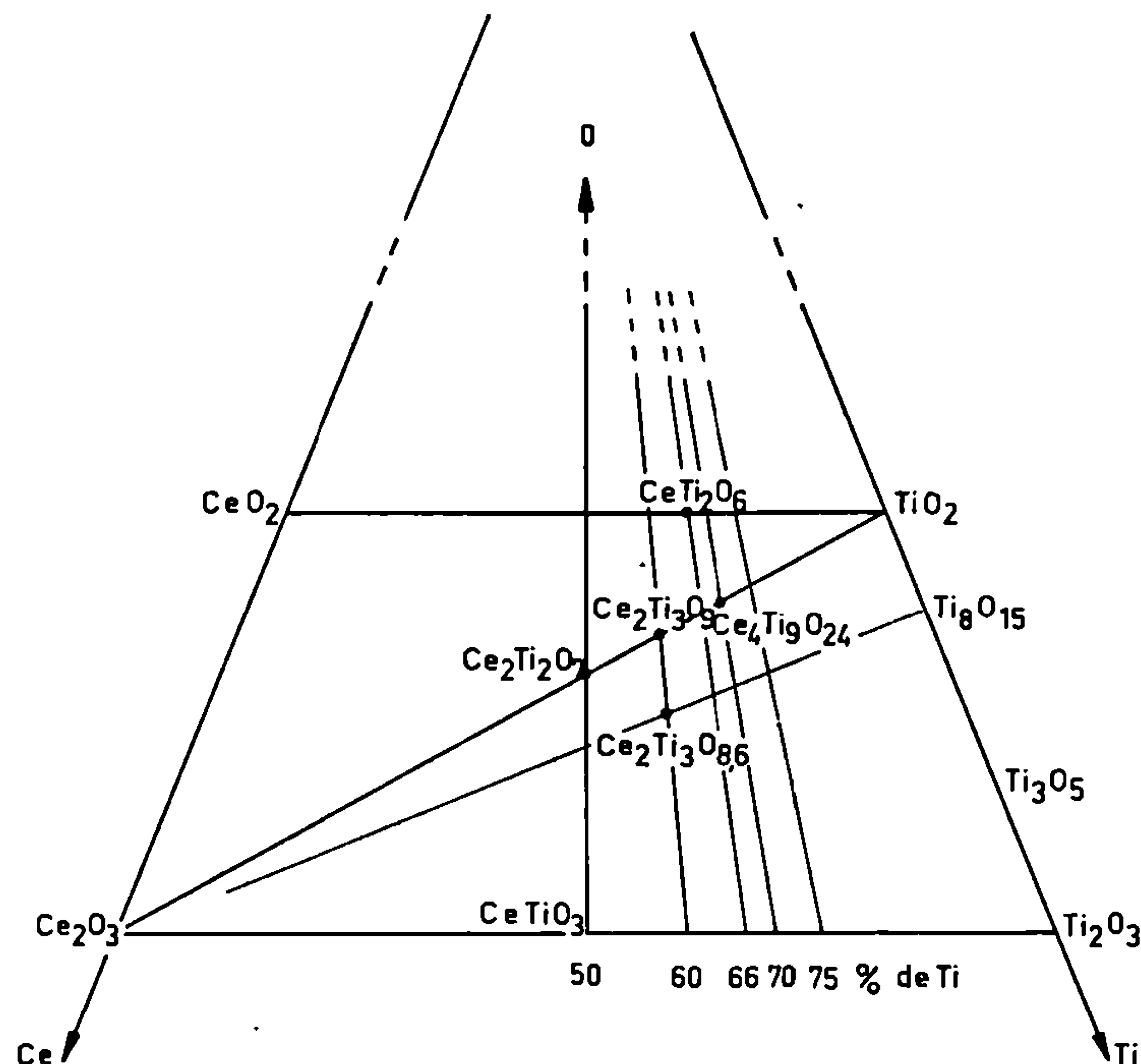
Tout se passe comme si la phase cubique subissait à basse température en atmosphère inerte une décomposition eutectoïde, analogue à celle que l'on observe dans les phases cubiques des zircones stabilisées. Au cours de cette décomposition, l'oxyde de titane n'apparaît pas à l'état cristallisé. Il redevient visible seulement après réoxydation des phases réduites. En

effet, la réoxydation à 1 000° dans l'air, des phases cubiques et monocliniques obtenues par réduction de $HfTiO_4$ et $ZrTiO_4$, conduit :

— soit à $HfTiO_4$;

— soit au mélange $ZrO_2 + TiO_2$ ($ZrTiO_4$ ne se reforme jamais.)

La réduction du composé $ThTi_2O_6$ à haute température ($\theta > 1\,700°C$) conduit à la formation d'une phase cubique de type fluorine, parfois accom-



Emplacement des différentes phases
obtenues au cours de la réduction des mélanges CeO_2-TiO_2.

pagnée d'oxyde Ti_3O_5. Le paramètre de cette phase ($a = 5{,}595$ Å) est très voisin de celui de l'oxyde de thorium ThO_2 ($a = 5{,}590$ Å). La réoxydation de cette phase fluorine contrôlée par analyse thermogravimétrique, confirme que le titane est à l'état moyen $Ti^{3,33+}$, comme dans le cas des oxydes $MTiO_4$. Ti^{3+} prend place dans les larges sites interstitiels de la structure fluorine, sans la modifier de façon notable.

Deuxième groupe : oxyde MO_2 réductible. — Nous avons réduit des mélanges $CeO_2 + TiO_2$ de différentes compositions et obtenu les résultats suivants (*fig.*)

CeO_2-TiO_2 donne par réduction à haute température un composé dont le diagramme de poudre est analogue à ceux des composés $La_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$ ([3]). Cette similitude permet d'affirmer que le composé $Ce_2Ti_2O_7$

obtenu correspond à la formule Ce_2O_3-$2TiO_2$. Nous n'obtenons jamais le composé Ce_2O_3-Ti_2O_3 ($CeTiO_3$). Le titane n'est pas affecté par la réduction et reste à l'état de Ti^{IV}.

CeO_2-1,5 TiO_2 : La réduction de ce mélange donne naissance à une phase pérovskite, cubique à 2 000°C et orthorhombique à plus basse température. Cette phase a pour formule $Ce_2Ti_3O_{8,6}$. La formule entière la plus proche est $Ce_2Ti_3O_9$. La substitution de Ti^{III} par Ti^{IV} dans la structure de $CeTiO_3$ par le mécanisme



$$3\,Ce^{III} + 3\,Ti^{III} \rightarrow 2\,Ce^{III} + \square + 3\,Ti^{IV}$$

permet de rendre compte de la formule $Ce_2Ti_3O_9$. Ceci correspond à la présence d'un tiers de sites Ce vacants dans le composé $Ce_3Ti_3O_9$.

En fait, la phase pérovskite obtenue ($Ce_2Ti_3O_{8,6}$) comporte quelques ions Ti^{3+} et doit s'écrire en toute rigueur :



$$Ce_2^{III}\,\square\,Ti_{3-x}^{IV}\,Ti_x^{III}\,O_{9-\frac{x}{2}}\,\square_{\frac{x}{2}},$$

Ti^{4+} est réduit à l'état d'oxydation moyen $Ti^{3,75+}$. Une phase analogue $La_{2+x}Ti_3O_9$ est connue dans le système La_2O_3-TiO_2 [4].

CeO_2-2 TiO_2 : La réduction du mélange CeO_2-2 TiO_2, qui correspond au composé $CeTi_2O_6$, donne la même phase pérovskite que précédemment (phase orthorhombique) accompagnée de sous-oxyde de titane libre.

CeO_2-3 TiO_2 : Ce mélange donne par réduction au-dessus de 1 500°C un composé analogue à l'oxyde mixte 2 La_2O_3- 9 TiO_2 du système La_2O_3-TiO_2 [5]. Comme dans le cas du mélange équimoléculaire, la grande similitude entre les deux composés permet de conclure que le titane engagé dans la phase réduite est à l'état Ti^{4+} : 2 Ce_2O_3-9 TiO_2. Dans l'oxyde de titane libre, le titane est réduit en $Ti^{3,33+}$.

TABLEAU.

	Teneur en Ti^{4+} de la phase initiale.		État d'oxydation moyen de Ti après réduction.
	TiO_2 pur........	100 % de Ti^{4+}	$Ti^{3,33+}$ dans Ti_3O_5 à 1 200° ; Ti^{3+} dans Ti_2O_3 à 2 000°
MO_2 non réductible.	$ThTi_2O_6$........	66 »	$Ti^{3,33+}$ dans la fluorine $ThTi_2O_{5,33}$
	$HfTiO_4$......... ; $ZrTiO_4$.........	50 »	$Ti^{3,33+}$ dans la fluorine $MTiO_{3,66}$
MO_2 réductible.	CeO_2-3 TiO_2.....	75 »	Ti^{4+} dans 2 CeO_2-9 TiO_2 (+ $Ti^{3,33+}$ dans Ti_3O_5 libre)
	CeO_2-1,5 TiO_2...	60 »	$Ti^{3,75+}$ dans la pérovskite lacunaire $Ce_2Ti_3O_{8,6}$
	CeO_2-TiO_2.......	50 »	Ti^{4+} dans $Ce_2Ti_2O_7$

Dans ces différents mélanges, le titane est donc très peu affecté par la réduction, alors que Ce^{IV} est réduit en Ce^{III}. Ces différentes phases du système Ce_2O_3-TiO_2 ne peuvent pas être obtenues à l'air. Nous les obtenons en raison de la réduction sélective qui s'opère dans nos réactions.

Alors qu'il est réduit en $Ti^{3,33+}$ en présence d'un oxyde MO_2 non réductible, le titane Ti^{4+} n'est pratiquement pas réduit lorsqu'il est associé à Ce^{4+}. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) A. Harari, J. P. Bocquet, M. Huber et R. Collongues, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1316.
(2) O. Loye, P. Laruelle et A. Harari, *Comptes rendus* 266, série C, 1968, p. 454.
(3) L. H. Brixner, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1065.
(4) M. Kestigian et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6199.
(5) J. B. Mac Chesnay et H. A. Sauer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 1962, p. 416.

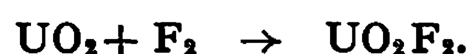
(Laboratoire de Chimie appliquée de l'État solide, Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Mise en évidence de nouvelles phases intermédiaires dans la fluoration de l'oxyde d'uranium* UO_2, *par fluoration* in situ *dans un diffracteur à électrons rapides.* Note (*) de MM. **Rachid Idrissi, Tivadar Kikindai, Bernard Auguin** et **Daniel Vigner**, présentée par M. Paul Laffitte.

La fluoration *in situ* de monocristaux d'oxyde d'uranium UO_2, dans un diffracteur à électrons rapides a permis la mise en évidence de diverses phases intermédiaires $(UO_2)_xF_y$ montrant le mécanisme de passage de UO_2 à UO_2F_2.

De nombreux travaux ont porté sur la connaissance du mécanisme de la réaction chimique hétérogène et notamment sur la nature et le processus d'évolution de l'interface réactionnelle [1].

Dans le cas de l'oxyde d'uranium UO_2, la réaction avec le fluor, F_2, conduit dans certaines conditions opératoires à



$$UO_2 + F_2 \rightarrow UO_2F_2.$$

Les diagrammes thermogravimétriques montrent l'existence d'une période d'induction de la réaction, fort mal connue encore [2]. Le présent travail, par la technique expérimentale mise en œuvre [3] ainsi que la mise en évidence de phases intermédiaires nouvelles entre UO_2 et UO_2F_2, telles que : UO_2 (111) c. (2 × 2); $(UO_2)_4F$; $(UO_2)_3F$ et $(UO_2)_xF_y$, constitue une importante contribution à une meilleure compréhension du mécanisme de formation et de la nature physicochimique de l'interface réactionnelle.

L'étude est réalisée dans un diffracteur à électrons rapides muni d'un dispositif spécial permettant l'arrivée du fluor distillé, directement au niveau de la surface de l'échantillon [4].

Il est possible ainsi de suivre l'évolution cinétique de la réaction par fluoration *in situ* et l'observation simultanée des diagrammes de diffraction.

Des faces monocristallines (111) obtenues par clivage (*fig.* 1) ont été fluorées jusqu'à des températures voisines de 400°C. Pour de faibles quantités de fluor, on voit apparaître une structure bidimensionnelle UO_2 (111) c. (2 × 2) (*fig.* 2), correspondant probablement à une adsorption chimique du fluor. Pour des quantités plus importantes de fluor, il apparaît tout d'abord un fond diffus qui évolue par recuit vers un mélange de structures $UO_2F_2 + (UO_2)_xF_y$ (*fig.* 7) non épitaxées et non identifiées.

UO_2F_2 seul, a été mis en évidence sur un échantillon polycristallin (*fig.* 8).

Par un traitement thermique prolongé à 400°C, environ, ces structures non identifiées évoluent vers une structure hexagonale compacte dont les paramètres sont :

$$a_0 = 4{,}07\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}32\ \text{Å}.$$

Elle correspond à un empilement hexagonal des feuillets —O—U—O— de l'oxyde UO_2 initial, le fluor venant occuper dans le désordre les sites libres entre deux feuillets.

En effet, des taches de surstructure apparaissent, conduisant à un ordre d'occupation à raison d'un site sur trois entre deux feuillets. Cette phase

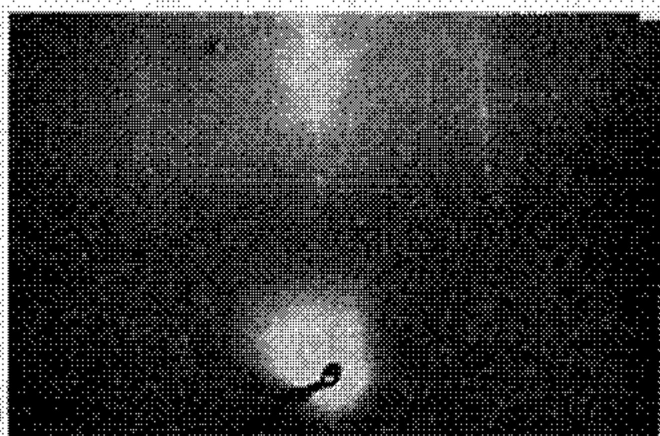


Fig. 1.

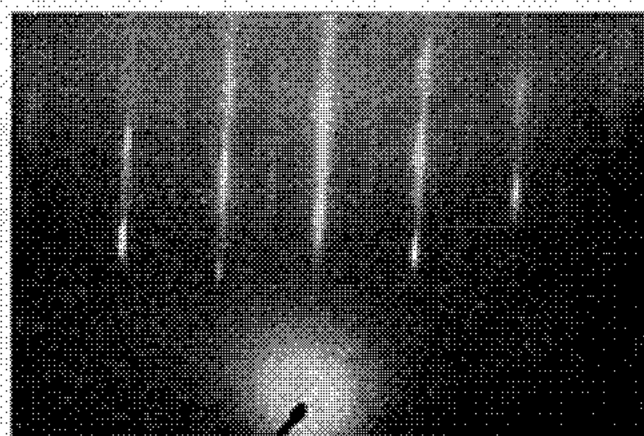


Fig. 2.

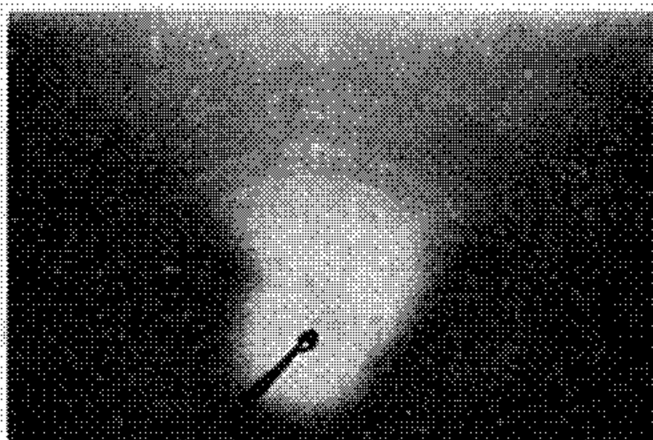


Fig. 3.

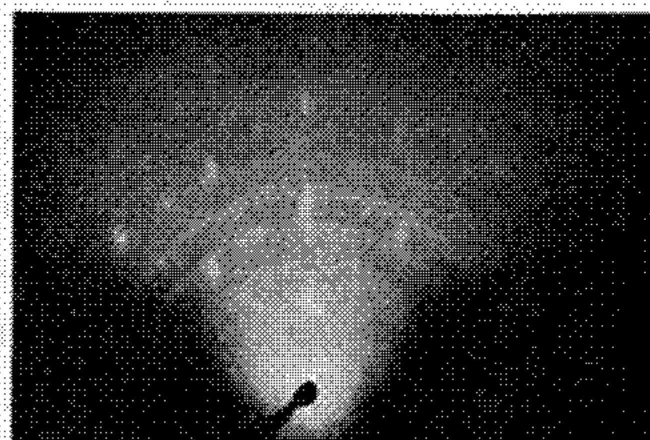


Fig. 4.

Fig. 1. — Face (111) de UO_2, obtenue par clivage. Azimut $\langle 11\bar{2} \rangle$.

Fig. 2. — Face (111) d'UO_2-$\langle 1\bar{1}0 \rangle$:
apparition de la structure bidimensionnelle UO_2 (111) c. (2 × 2).

Fig. 3. — Phase intermédiaire $(UO_2)_3F$:
aspect quadratique correspondant à une diffusion des atomes de fluor.

Fig. 4. — Mélange des phases intermédiaires $(UO_2)_4F$ cubique
et $(UO_2)_xF$ avec $4 \leq x \leq 8$.

peut s'interpréter comme étant $(UO_2)_3F$ (*fig.* 5 et 6), maille tournée de 30° par rapport à l'hexagonal compact et dont les paramètres sont :

$$a = a_0\sqrt{3} = 7{,}05\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}32\ \text{Å}.$$

La phase intermédiaire mise en évidence est $(UO_2)_4F$, cubique ($a = 4{,}59$ Å), avec un fluor au centre de la maille (*fig.* 4). Le passage de la phase $(UO_2)_3F$ à $(UO_2)_4F$ cubique, s'opère par l'intermédiaire d'une struc-

ture $(UO_2)_4F$ quadratique (*fig.* 3), qui correspond à un glissement 1/2, 1/2, 0, d'une maille $(UO_2)_4F$ cubique par rapport à une autre.

C'est là un stade transitoire du mécanisme correspondant au passage réversible d'un empilement cubique à un empilement hexagonal des feuillets, mécanisme déjà mis en évidence par J.-J. Trillat [3].

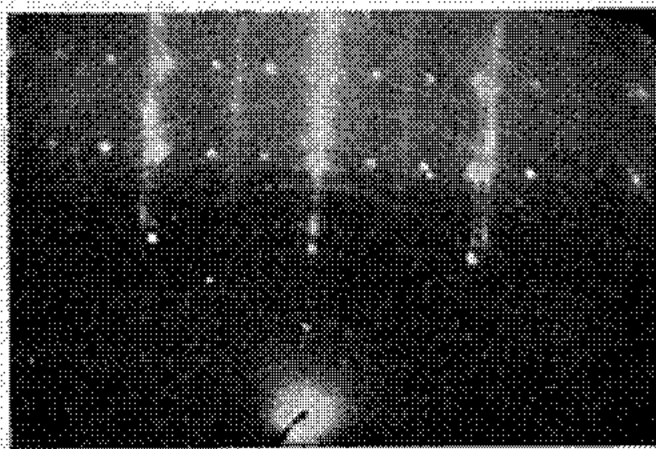


Fig. 5.

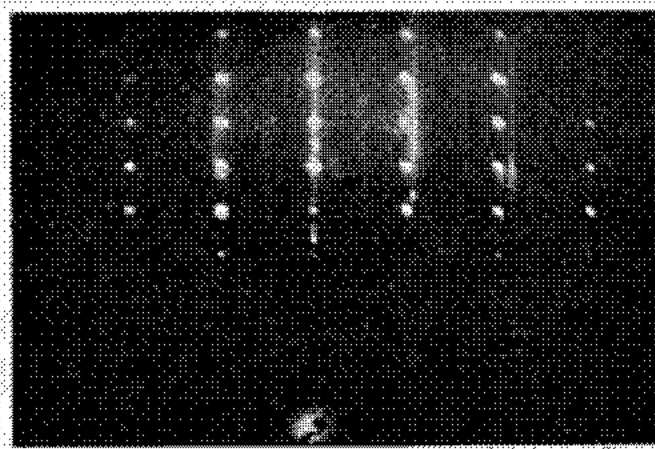


Fig. 6.

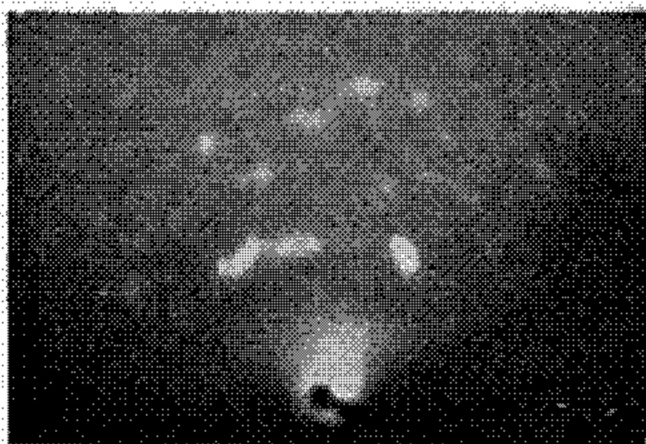


Fig. 7.

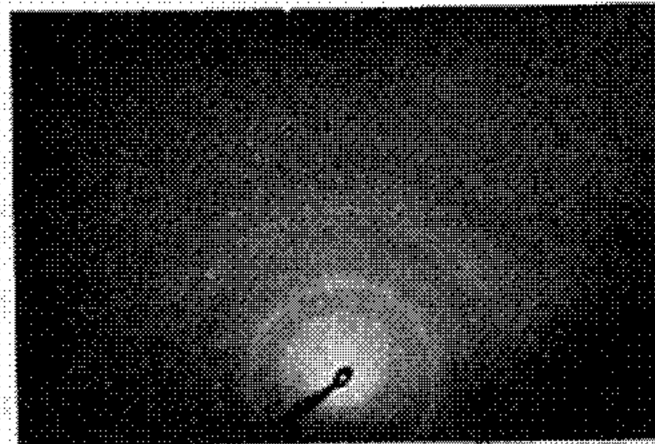


Fig. 8.

Fig. 5. — Face (111) d'UO_2, azimut $\langle 11\bar{2} \rangle$: apparition de $(UO_2)_3F$ hexagonal epitaxé suivant (0001) et d'une structure bidimensionnelle c. (2×2) au contact de l'oxyde.

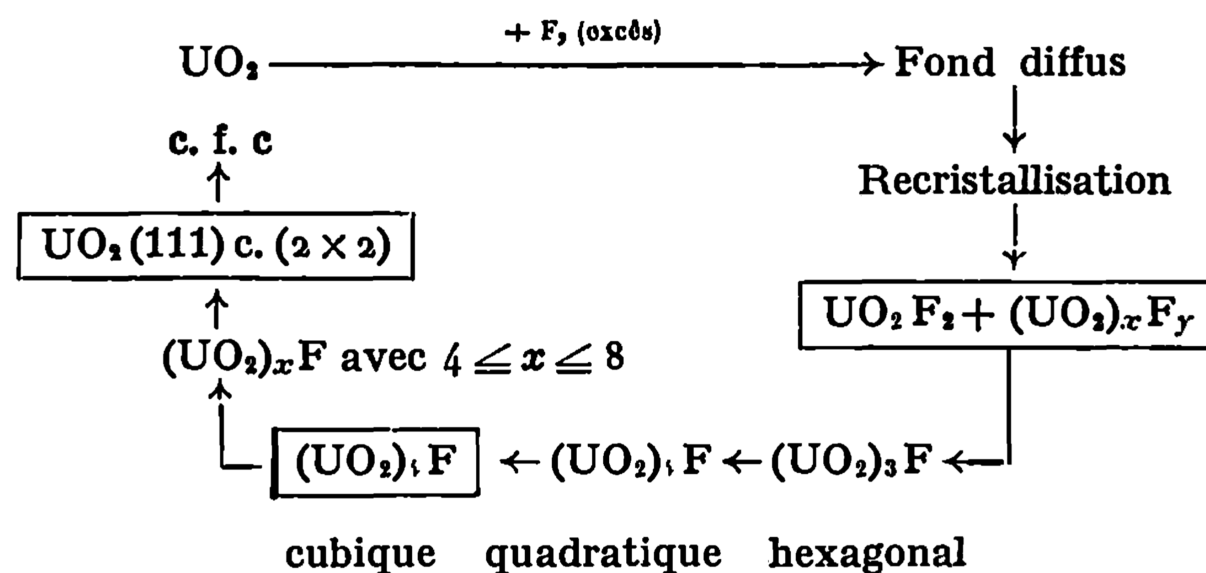
Fig. 6. — Face (111) d'UO_2, azimut $\langle 1\bar{1}0 \rangle$: apparition de $(UO_2)_3F$ et de la structure bidimensionnelle c. (2×2).

Fig. 7. — Mélange $UO_2F_2 + (UO_2)_xF_y$.

Fig. 8. — UO_2F_2 polycristallin = étape limite de la fluoration.

Enfin, dernière étape de ce « mécanisme en retour », la phase $(UO_2)_4F$ s'appauvrit en fluor et conduit à des taches supplémentaires de surstructure, type $(UO_2)_xF$ avec $4 \leq x \leq 8$ dont l'évolution aboutit par traitement thermique prolongé, à la structure bidimensionnelle $UO_2(111)$ c. (2×2) qui existe toujours, à l'interface de substrat et des différentes phases intermédiaires mises en évidence (*fig.* 5 et 6).

L'ensemble du mécanisme peut dans ces conditions se schématiser ainsi :



En conclusion, cette étude nous a permis de mettre en évidence entre UO_2 et UO_2F_2 l'existence de diverses phases intermédiaires telles que $(UO_2)_4F$, $(UO_2)_3F$ et $(UO_2)_xF_y$, avec $x = y \leqq 2$, et ceci grâce à leur formation *in situ* et à leur observation simultanée. D'autre part, des travaux récents ([6]) confirment l'existence de certaines de ces phases, notamment $(UO_2)_4F$.

(*) Séance du 16 février 1970.

([1]) D. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Paris, Technip édit., 1969; P. Agron, Rapport A. E. C. D. 1878; Nguyen Nghi, Rapport C. E. A.-R 1976, 1961.

([2]) G. Vandenbussche, Rapport C. E. A.-R 2859, 1966.

([3]) J.-J. Trillat et coll, Mémoires scientifiques de la *Revue de Métallurgie*, n° 11, 1960, p. 845-951.

([4]) Vigner, Riwan et Auguin, *Journal de Microscopie*, 8, n° 6, 1969, p. 72-82.

([5]) J.-J. Trillat, L. Tertian et N. Terao, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 596.

([6]) Sack Lemmler, *Z. Nativforschg.*, 22 *b*, 1968, p. 597-599.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes, 92-Chatenay-Malabry,
Hauts-de-Seine;
Département de Chimie C. E. N.,
92-Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine
et *Département de Physicochimie, C. E. N.-Saclay,*
91-Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CATALYSE. — *État de la phase métallique des catalyseurs platine-silice-alumine.* Note (*) de MM. **François Figueras, Bernard Mencier, Robert Bacaud** et **Henri Urbain**, transmise par M. Marcel Prettre.

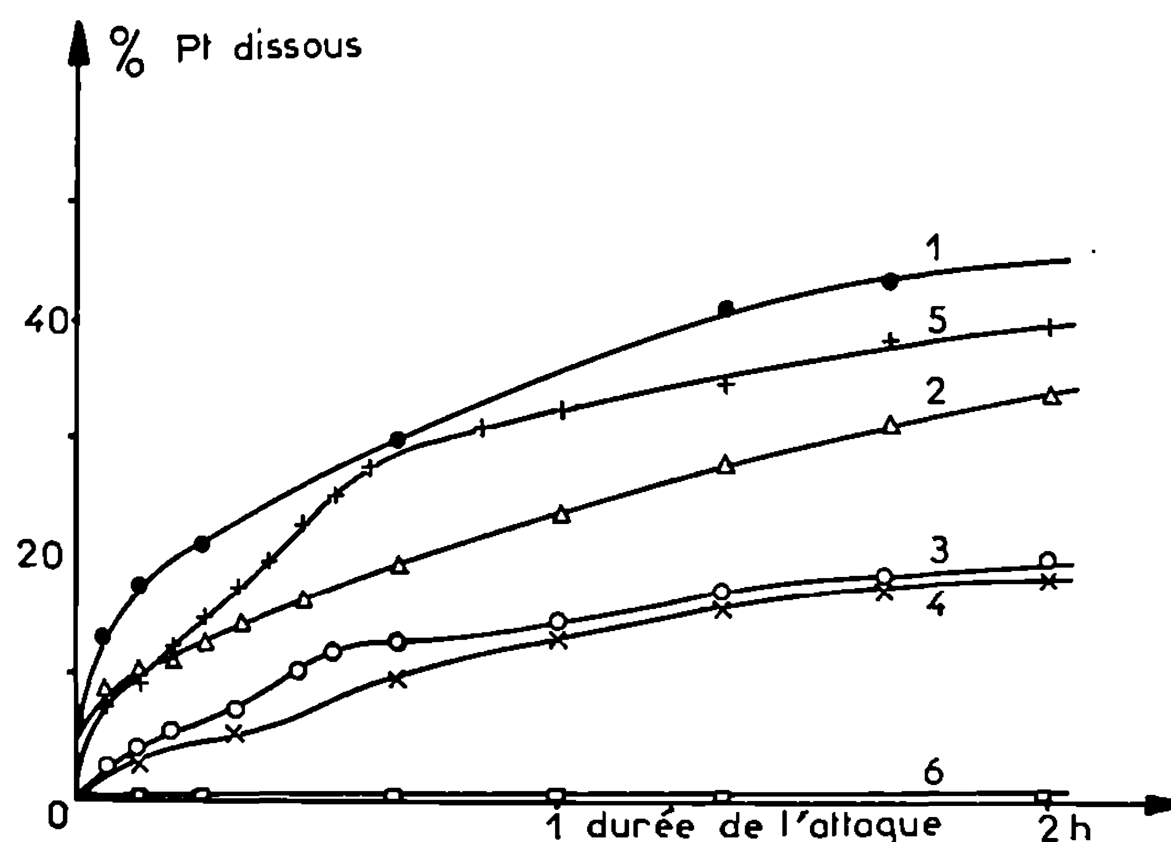
Les interactions entre le métal et le support ont été étudiées sur une série de catalyseurs platinés. La technique utilisée est la cinétique de dissolution du platine dans l'acide chlorhydrique saturé d'oxygène. Lorsque le support ne contient pas de centres oxydants, aucune dissolution n'est observée; dans le cas où des centres oxydants sont présents une corrélation qualitative est observée entre vitesse de dissolution du métal et force oxydante du support.

Les catalyseurs bifonctionnels actuellement mis en œuvre pour déshydrogéner, cycliser et isomériser les hydrocarbures des essences (procédé dit de « reforming ») sont constitués d'un dépôt de platine sur alumine ou sur silice-alumine, ce second constituant étant chloré superficiellement lors d'un traitement préalable ou du fait de son imprégnation par une solution d'acide chloroplatinique. Me Henry et coll. ([1]), puis Bursian et coll. ([2]) ont montré qu'une fraction de cet élément était solubilisable, conclu à la présence d'ions Pt^{4+} complexés à l'alumine et au chlore et attribué à ces ions la responsabilité de l'activité cyclisante. Kluksdahl et Houston ([3]) ont objecté que la solubilisation dans HF n'a lieu qu'en présence d'oxygène, donc qu'avant ce traitement tout le platine serait à l'état métallique.

Un travail de notre laboratoire ([4]) a montré qu'à l'opposé de la silice-alumine seule et du platine déposé sur silice, les masses de contact platine-silice-alumine catalysent l'isomérisation *cis-trans* du butène-2 à —10°C. Nos propres travaux ont révélé que le platine diminue le nombre des sites oxydants que possèdent en son absence les silices-alumines et qui fixent le pérylène à l'état d'ion radicalaire positif. Une hypothèse capable d'interpréter cet effet serait un transfert de charge du platine au bénéfice des sites accepteurs d'électron de la silice-alumine ([5]).

L'étude cinétique de la dissolution du platine par des solutions d'acide chlorhydrique a été menée à bien pour des catalyseurs de même teneur en cet élément (0,6 %) et qu'un traitement préalable de la silice-alumine avait plus ou moins appauvri en alumine. Comme le montrent les données du tableau ci-après, une étude préliminaire ([6]) avait montré que la concentration de la solution acide n'influe pas sur la quantité totale de platine passant en solution en présence d'air, mais qu'en l'absence d'oxygène la fraction soluble est bien moindre. Sur la base de ces résultats, l'attaque des catalyseurs, à température ambiante, par l'acide chlorhydrique 4 N saturé d'oxygène a été suivie par spectrophotométrie en utilisant la bande d'absorption de l'ion $PtCl_6^{2-}$ à 258 mμ dont le coefficient d'extinction permet un dosage très sensible. Après imprégnation par l'acide chloroplatinique et séchage, les échantillons ont été préalablement réduits par l'hydrogène à 400°C durant 2 h et remis à l'air à la température ordinaire.

Les variations en fonction du temps du pourcentage de platine dissous sont reproduites pour quatre catalyseurs par les courbes 1 à 4 de la figure. Ce pourcentage croît d'autant plus rapidement que la silice-alumine est moins désaluminée. L'acide dissout simultanément une partie de l'alumine du support, mais la solubilisation du platine ne peut être due à cette seule attaque : en l'absence d'oxygène, le métal n'est pratiquement pas dissous alors que l'attaque du support est aussi vive; de plus, dans le cas de la silice ou du catalyseur à 2,4 % d'alumine, le support n'est que peu ou pas attaqué mais on observe une mise en solution du métal.



Influence de la nature du support sur la vitesse de dissolution du platine dans HCl 4 N saturé d'oxygène; les courbes 1 à 4 sont relatives respectivement aux supports contenant 13, 7, 3,4 et 2,4 % Al_2O_3; les courbes 5 et 6 concernent une silice platinée respectivement par H_2PtCl_6 et par $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$.

Les différences de vitesse de dissolution ne sauraient être attribuées à un état de dispersion variable du platine, cette dispersion ayant été trouvée constante pour une série de silices-alumines platinées analogues aux nôtres ([7]) et pour lesquelles il a été constaté que l'activité catalytique dans l'hydrogénation du benzène et la réaction inverse augmente, à teneur constante en platine, quand la teneur en alumine décroît de 13 à 2% ([6]).

Comme la vitesse initiale de dissolution du platine, la teneur en sites oxydants (mesurée par le nombre d'ions positifs de pérylène) des silices-alumines croît avec leur teneur en alumine. Bien que la silice ne possède pas de tels sites, ce solide imprégné par l'acide chloroplatinique puis réduit donne lieu à dissolution (courbe 5). Comme pour les alumines et les silices-alumines, cette imprégnation doit entraîner une chloruration superficielle qui crée des sites oxydants. Par contre, quand la silice est imprégnée par le complexe $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$, une attaque de 6 h en présence d'oxygène n'entraîne qu'une dissolution infime du platine (courbe 6).

TABLEAU.

Al_2O_3 % dans la silice-alumine.	Activation H_2.	Remise à l'air.	Réactif d'attaque.	Conditions.	% Pt en solution.
13........	2 h, 400°C	oui, 20°C	HCl 8 N	2 h, 20°C	0,35
6,2......	»	»	»	»	0,45
1,9......	»	»	»	»	0,31
0,45.....	»	»	»	»	0,34
13........	»	Non	HCl 12 N	2 h, ébullition	0,084
13........	»	»	HCl 8 N	»	0,092
1,9......	»	»	HCl 12 N	»	0,061

Dans les conditions où nous avons opéré, le platine ne se dissout que si, avant imprégnation, la silice-alumine possède des sites oxydants et la vitesse de dissolution augmente avec le nombre et la force de ces sites. Ces résultats militent en faveur de l'hypothèse déjà avancée d'une interaction platine-site oxydant. Des atomes de platine cèderaient un électron à ces sites. Ce rôle de donneur d'électron du platine a été mis en évidence par action de ce métal sur le tétracyanoéthylène qu'il fixe à l'état d'ion radicalaire négatif ([5]). Il est bien connu, d'autre part, que la présence d'oxygène augmente l'affinité électronique des sites accepteurs et permet des transferts d'électron ne se produisant pas ou incomplètement en son absence. Cet effet aurait pour conséquence de conférer un caractère ionique plus marqué au platine, favorisant par là sa dissolution. L'importance et la force de l'interaction platine-site oxydant expliquerait d'autre part les variations d'activité catalytique observées antérieurement [([6]), ([7])].

(*) Séance du 23 février 1970.

([1]) K. W. Mc Henry, R. J. Bertolacini, H. M. Brennan et H. S. Seelig, *Actes 2e Cong. int. Catalyse*, Paris, 1960, p. 2296.

([2]) N. R. Bursian, S. B. Kogan et Z. A. Davydova, *Kinétika i Kataliz*, 8, 1967, p. 1283; 9, 1968, p. 661.

([3]) H. E. Kluksdahl et R. J. Houston, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1469.

([4]) R. Nicolova, D. Barthomeuf, H. Charcosset et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 468.

([5]) F. Figueras, B. Mencier, L. de Mourgues, C. Naccache et Y. Trambouze, *J. Catalysis* (à paraître).

([6]) B. Mencier, *Thèse*, Lyon, 1969.

([7]) H. Charcosset, D. Barthomeuf, R. Nicolova, A. Revillon et L. Tournayan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4555.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.*, 39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Méthode d'observation de l'effet magnétoélectrique dans un mélange de sels fondus.* Note (*) de MM. **Camille Nicollin**, **Alain Olivier** et Mme **Danièle Guérin-Ouler**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit une méthode qui permet de rendre visible l'effet magnétoélectrique dans un mélange hétérogène de bromure d'éthylpyridinium et de nitrate de nickel hexahydraté fondus à 130°C et l'on discute les résultats obtenus.

Quelques travaux sur l'effet magnétoélectrique dans le nitrate de nickel hexahydraté fondu [(1), (2)] et le bromure d'éthylpyridinium fondu (3) mettent en évidence l'existence d'une tension électrique suivant la direction Ox quand l'échantillon est soumis à un courant continu d'électrolyse

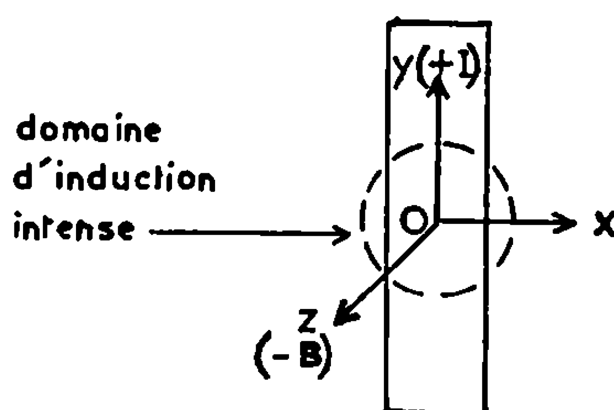


Fig. 1.

suivant Oy et à une induction magnétique continue suivant Oz (*fig.* 1).

Cherchant à rendre visible ce phénomène nous adaptons aux mélanges de sels fondus la méthode élaborée pour les mélanges de solutions aqueuses (4). Le bromure d'éthylpyridinium fondu est contenu dans une cellule parallélépipédique de $80 \times 20 \times 2$ mm³ en « pyrex » placée à l'intérieur d'un bain thermostatique maintenu à 130°C. Ce sel peut être soumis à un courant continu inférieur ou égal à 5 mA ainsi qu'à une induction magnétique continue d'une valeur maximale de 1,75 Ts.

Dans le but d'étudier la progression des ions colorés Ni^{++} au sein de l'échantillon soumis à l'action du champ magnétique ou électrique ou à l'action simultanée des deux, nous ajoutons par la partie supérieure de la cellule, de 300 à 600 mg de nitrate de nickel hexahydraté cristallisé. La solution obtenue est trempée après un délai variable et au maximum de 160 mn. Ceci permet une cristallisation brutale sans aucune modification des différentes zones existant à l'état fondu. Des photographies des cellules sont alors prises dans les conditions expérimentales suivantes (5) (tableau).

Pour les clichés 1 à 7, les champs électrique et magnétique dont les valeurs sont reportées dans le tableau sont appliqués quelque temps avant l'addition du sel de nickel.

La comparaison des divers clichés montre que :

1° En présence du seul courant d'électrolyse, la majorité des ions Ni^{++} se rassemble rapidement à la base de la cellule. Après 30 mn, la diffusion a gagné l'ensemble de la cellule (cliché 1).

2° En présence des champs électrique et magnétique la diffusion des ions Ni^{++} est perturbée (clichés 2 à 7); ces ions s'accumulent dans la partie centrale de la cellule correspondant au domaine d'induction magnétique la plus intense. La zone où se regroupent les ions Ni^{++} n'est pas symétrique par rapport au plan Oyz; elle est déportée par rapport à ce plan et sa position est fonction du sens et de la valeur de l'induction ainsi que de l'intensité du courant d'électrolyse. Le déplacement des ions Ni^{++} est en accord avec le sens de la force magnétoélectrique.

TABLEAU.

Cliché.	Délai entre l'addition des ions Ni^{++} et la cristallisation (mn).	Intensité du courant d'électrolyse (mA).	Induction magnétique (Ts).
1	30	—1,5	0
2	10	—1,5	+1,75
3	10	—1	+0,68
4	10	—1,5	—1,75
5	30	—5	+1,75
6	50	—1,5	+0,94
7	60	—5	—1,75
8	160	0	+1,75
9	160	+5	+1,75

Le domaine de confinement des ions Ni^{++} est d'autant plus restreint que la quantité de sel ajouté est plus faible (clichés 2, 4 et 7). La surface de séparation est d'autant plus nette que l'induction et le courant sont plus élevés (clichés 3, 5 et 6). Cependant le blocage des ions dans l'entrefer n'est pas total et ceux qui franchissent cette zone descendent préférentiellement à partir du point le plus bas du confinement. Cet écoulement est favorisé par une diminution de la valeur du produit de l'intensité par l'induction (clichés 3 et 6). Il déforme la courbure de la zone de séparation qui dépend elle-même de ce produit.

3° En ne soumettant l'échantillon qu'à une induction magnétique et 40 mn seulement après l'addition du sel de nickel afin de permettre aux ions Ni^{++} de diffuser dans toute la cellule, aucun confinement n'apparaît (cliché 8). Ce résultat permet de rejeter l'hypothèse d'un effet purement magnétique.

4° En soumettant l'échantillon à une induction magnétique et à un courant d'électrolyse 40 mn seulement après l'addition du sel de nickel, nous obtenons à nouveau un confinement (cliché 9). Ceci semble conforme à des expériences actuellement en cours sur des mélanges homogènes.

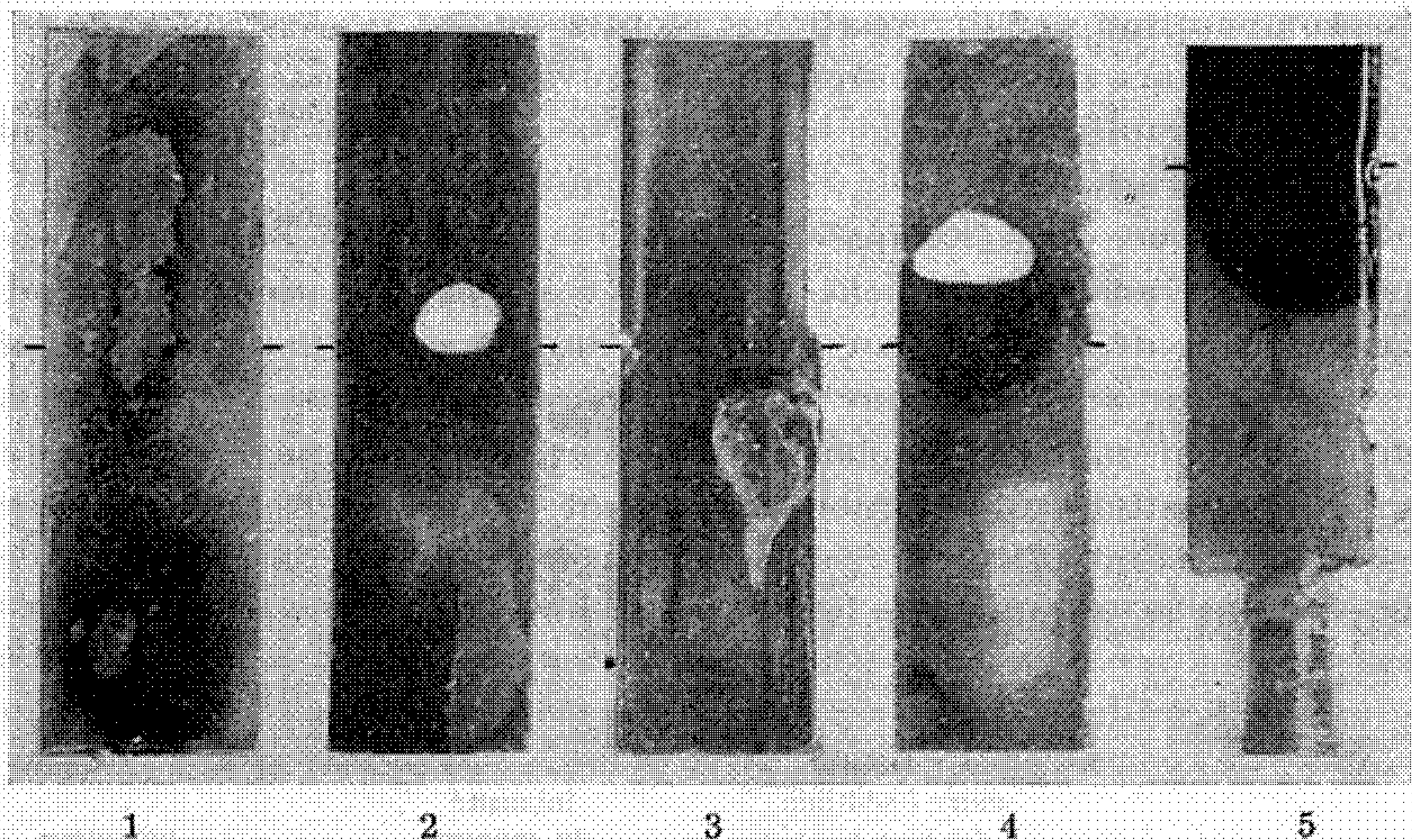


Fig. 2.

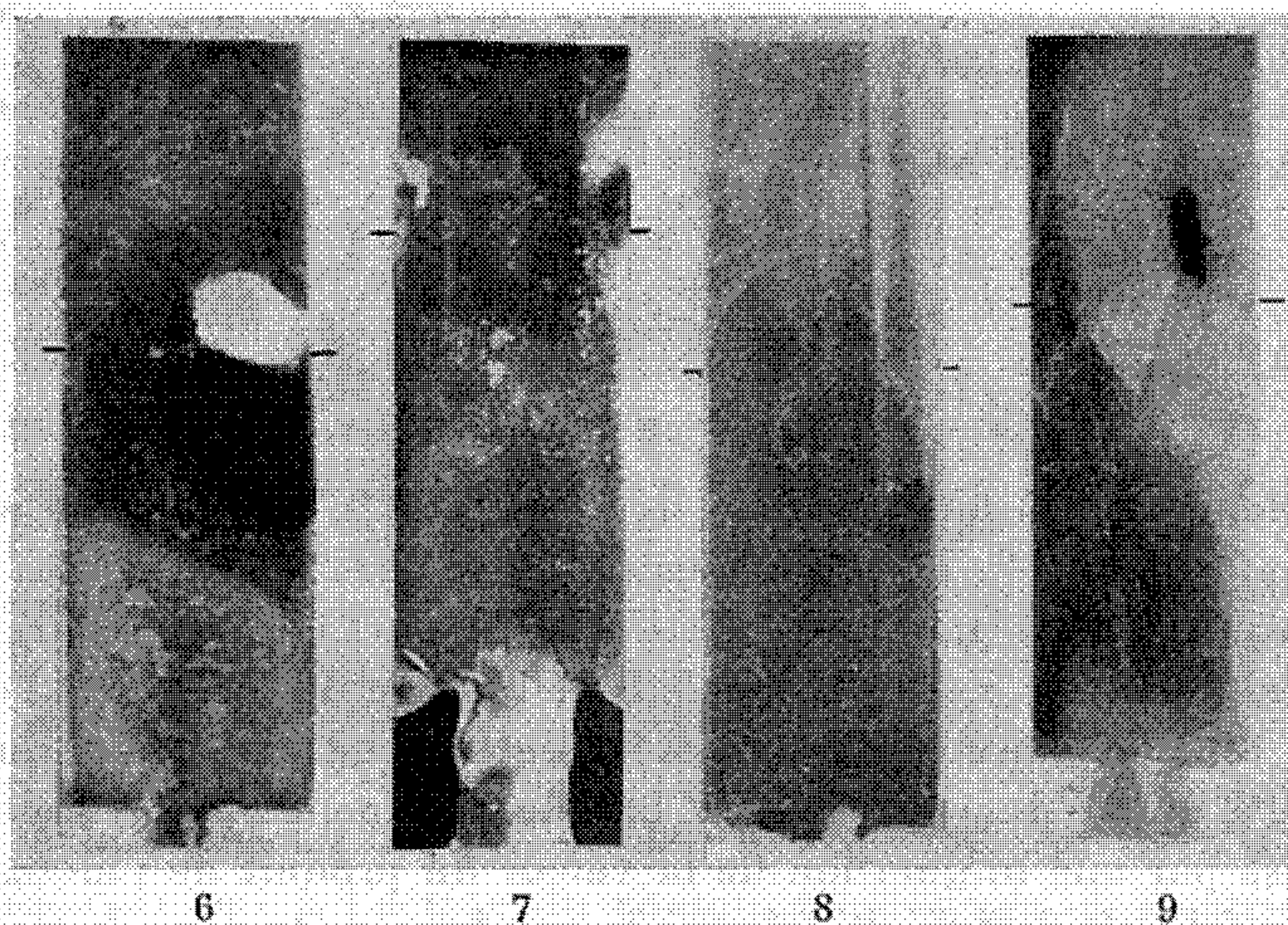


Fig. 3.

Sur ce cliché la position du confinement des ions est en accord avec les résultats des clichés 2 à 7 compte tenu des signes respectifs du courant et de l'induction.

Ces expériences permettent de rendre visible l'effet magnétoélectrique dans un mélange de sels fondus. En effet, le confinement des ions visibles Ni^{++} — et probablement des autres ions — ne semble s'expliquer, comme nous nous sommes efforcés de le démontrer, que par l'existence d'une force magnétoélectrique importante qui les rassemble dans un

domaine dont la nature et la forme dépendent des conditions expérimentales (grandeur et sens du courant d'électrolyse et de l'induction magnétique, concentration, temps, etc.). Ce confinement se traduit dans le domaine d'induction intense par des zones de concentrations différentes en contact direct. La tension électrique suivant Ox qui est une des manifestations de l'effet magnétoélectrique doit tenir compte de ces variations de concentration et des phénomènes qui leur sont liés.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) C. Nicollin, Pli cacheté déposé à l'Académie des Sciences et ouvert le 23 septembre 1968.

(2) Y. Bigorgne, *D. E. A.*, Reims, 1968.

(3) D. Ouler, *D. E. A.*, Reims, 1969.

(4) A. Olivier et C. Nicollin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 733.

(5) Les clichés sont réalisés à partir de négatifs « Kodacolor » et les zones les plus sombres correspondent aux concentrations les plus élevées en ions Ni^{++}.

Nous observons sur certains clichés un trou dans la zone de forte concentration en Ni^{++}. Ce trou correspondrait à la formation d'une bulle de vapeur d'eau provenant de la déshydratation partielle du nitrate de nickel hexahydraté fondu à 130°C et de sa condensation après cristallisation du mélange. Cette explication n'exclut pas une différence de contraction entre les deux sels au cours de la cristallisation.

Le plan Oxz est repéré pour chaque cellule par un trait à droite et à gauche des clichés.

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse rotationnelle d'un nouveau système électronique visible du radical PO.* Note (*) de MM. **Bernard Coquart**, **Ngo Tuan Anh**, **Claude Couet** et **Henri Guenebaut**, présentée par M. Georges Champetier.

Trois bandes d'un nouveau système situées dans le domaine visible sont identifiées, les constantes rotationnelles sont déterminées. Elles correspondent pour l'état inférieur à celles des niveaux vibrationnels 0, 1 et 2 de l'état $B^2\Sigma^+$ et pour l'état supérieur à une valeur commune attribuée à un nouvel état $I^2\Sigma^+$. Tous les niveaux rotationnels appartenant à cet état dans le niveau vibrationnel caractérisé sont perturbés.

L'excitation du radical PO dans des conditions expérimentales déjà précisées ([1]) a permis de mettre en évidence plusieurs systèmes situés dans le domaine visible ([2]), ([3]) et ([4]) pour lesquels l'état inférieur commun est l'état $B^2\Sigma^+$.

Trois nouvelles bandes ont été analysées rotationnellement (tableau). Les valeurs correspondant aux branches de $N = 0$ à $N = 13$ pour lesquelles l'intensité des raies est plus faible et leur position incertaine, ne sont pas indiquées (spectres 1 et 2).

Les valeurs des constantes rotationnelles et des ΔG observés entre les niveaux vibrationnels de l'état inférieur montrent sans ambiguïté que ces niveaux sont ceux de l'état $B^2\Sigma^+$ pour $v = 0$, $v = 1$ et $v = 2$.

La constante de l'état supérieur est identique pour les trois bandes et ne correspond pas à une valeur déjà connue des états de PO. Elle peut donc être attribuée à un nouvel état que nous dénommons $I^2\Sigma^+$. Il est possible que le niveau caractérisé ici soit un niveau vibrationnel nouveau d'un autre état de PO. En effet, nos travaux actuels sur les bandes non encore analysées de cette région spectrale nous suggèrent l'existence possible d'autres états $^2\Sigma^+$. En fait, il semble peu probable qu'il existe autant d'états $^2\Sigma^+$ dans un domaine énergétique si restreint. La suite de cette étude nous permettra de préciser cette hypothèse et de mettre en évidence les relations et interactions éventuelles existant entre tous ces états voisins.

La courbe $\Delta_2 F'(N)/[N + (1/2)] = f[N + (1/2)]^2$ montre que le niveau vibrationnel caractérisé de l'état supérieur est perturbé sur l'ensemble de tous ses niveaux rotationnels (*figure*). La valeur maximale de B_v est de 0,742.

L'évolution de la différence $(B' - B'')$ évaluée par comparaison des courbes $\Delta_2 F(N)/[N + (1/2)]$, établies pour chaque niveau vibrationnel (*figure*) explique le changement du sens de dégradation d'une bande à l'autre, et à l'intérieur d'une même bande.

TABLEAU.

Identifications rotationnelles de trois bandes du système $I^2\Sigma - B^2\Sigma$.

	Bande v' — 0.		Bande v' — 1.		Bande v' — 2.	
N.	R.	P.	R.	P.	R.	P.
13.....	23 275,48	–	22 139,78	–	21 031,27	–
14.....	276,63	–	141,09	–	032,89	–
15.....	277,66	23 232,50	142,29 (*)	–	034,46	20 989,23
16.....	278,69	230,63	143,76	–	036,12	987,95
17.....	279,71	228,73	145,08	–	037,73	986,65
18.....	280,89	226,81	146,50	–	039,51	985,40
19.....	281,84 (*)	224,89	147,89	–	041,26	984,15
20.....	283,07	223,01	149,40	–	043,10	982,97
21.....	284,19	221,11	150,92	–	045,03	981,84
22.....	285,38	219,39	152,51	–	046,98	980,84
23.....	286,60	217,53	154,11	–	049,01	979,84
24.....	287,96	215,80	155,82	–	051,18	978,91
25.....	289,23	214,11	157,55	–	053,33	977,98
26.....	290,60	212,45	159,45	–	055,60	977,41
27.....	292,07	210,78	161,35	–	057,91	976,63
28.....	293,54	209,23	163,28	22 079,01	060,55	976,02
29.....	295,03	207,67	165,28	078,05	063,04	–
30.....	296,62	206,31	167,37	077,03	065,65	–
31.....	298,18	204,84	169,47	076,20	068,38	–
32.....	299,82	203,44	171,72	075,33	071,08	–
33.....	301,52	202,07	174,01	074,49	073,97	974,46
34.....	303,21	200,82	176,35	073,87	076,91	974,46
35.....	304,96	199,62	178,64	073,33	079,82	974,46
36.....	306,73	198,37	181,00	072,71	082,67	974,46
37.....	308,47	197,15	183,40	072,25	085,80	–
38.....	310,50	195,99	186,11	071,58	089,28	–
39.....	311,94	194,77	188,57	071,12	092,43	–
40.....	314,14	193,91	191,22	071,12	095,63	–
41.....	315,86	192,61	193,51	070,33	098,82	–
42.....	317,56	191,72	195,99	070,33	102,11	–
43.....	319,25	190,55	198,34	069,76	105,24	–
44.....	320,54	189,27	200,57	069,31	108,25	–
45.....	321,86	187,98	203,16	068,76	111,61	–
46.....	323,31	186,44	205,08	068,16	114,33	–
47.....	324,20	184,93	206,67	067,90	116,79	–
48.....	325,04	183,49	208,39	066,78	119,37	–
49.....	–	181,38	–	065,64	–	–
50.....	–	179,59	–	064,51	–	–

(*) Recouverte par une impureté.

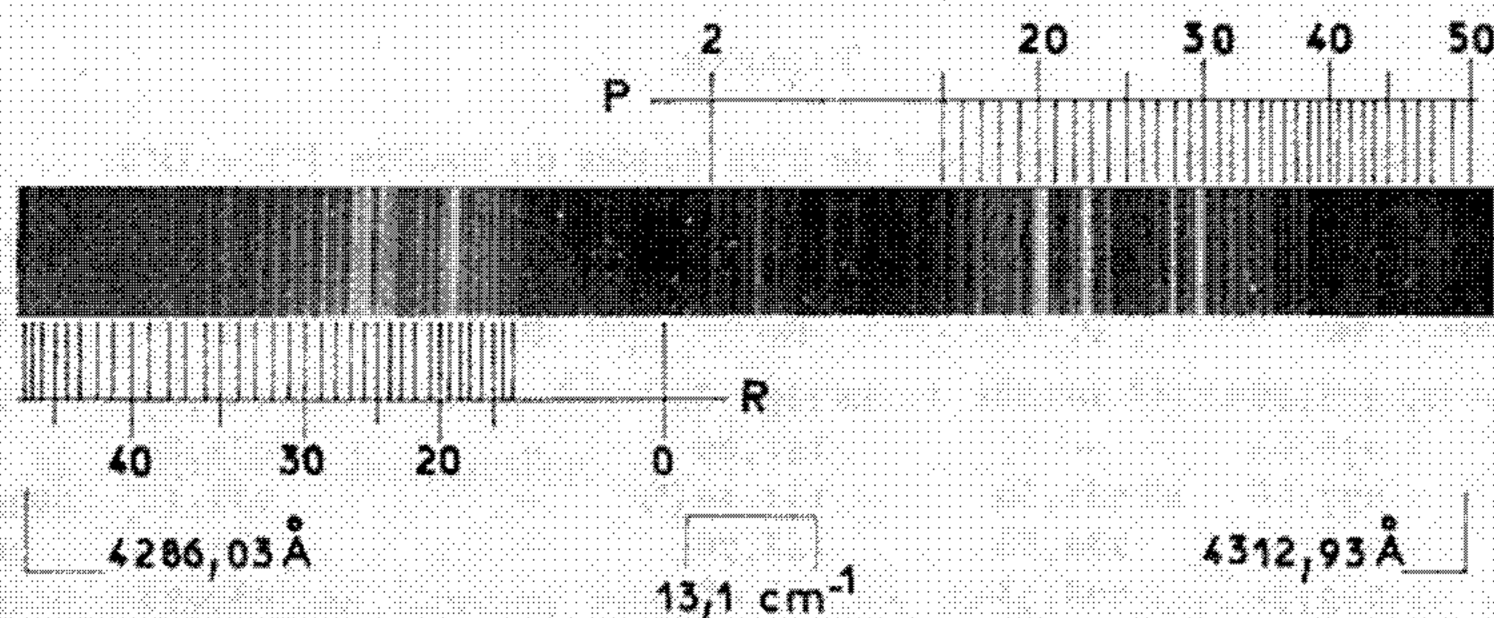
D'autre part, les trois bandes ont en commun les caractéristiques suivantes en considérant le N de l'état supérieur :

— de N = 0 à N = 13, les raies sont faibles;

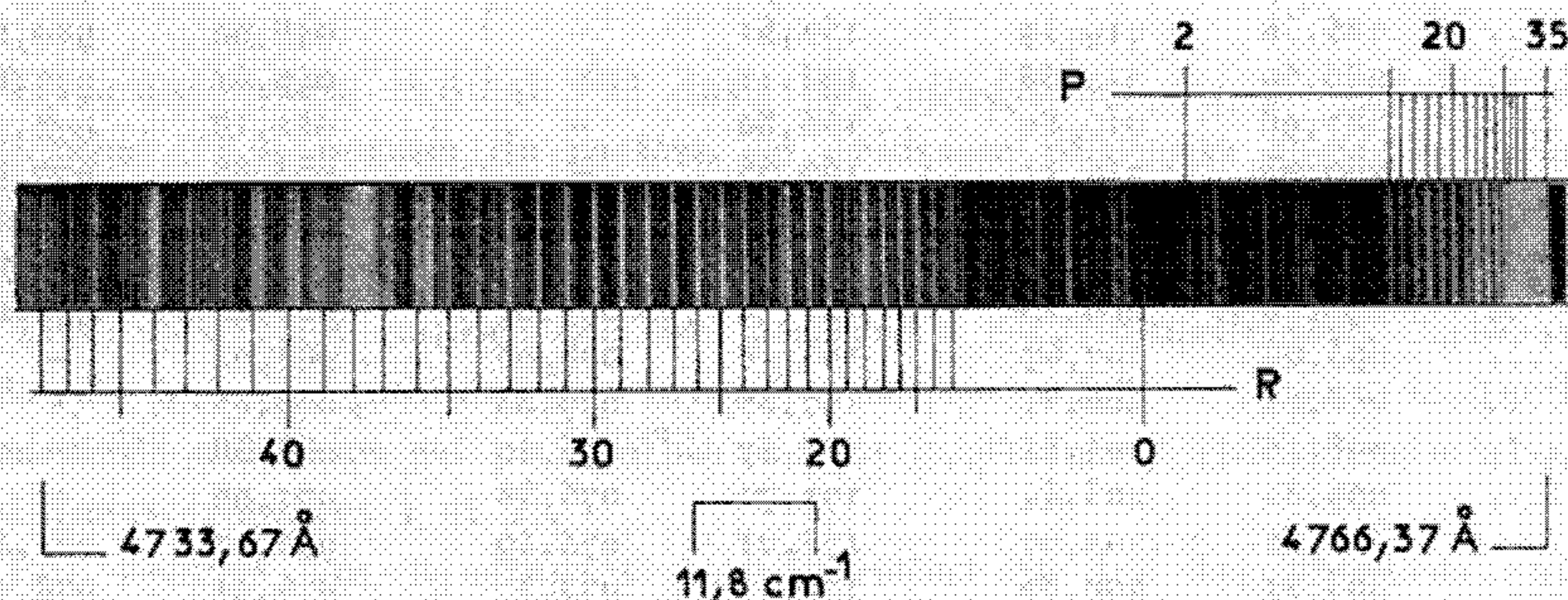
— de N = 14 à N = 37, elles sont plus intenses;

— de N = 38 à N = 49, elles sont à nouveau plus faibles;

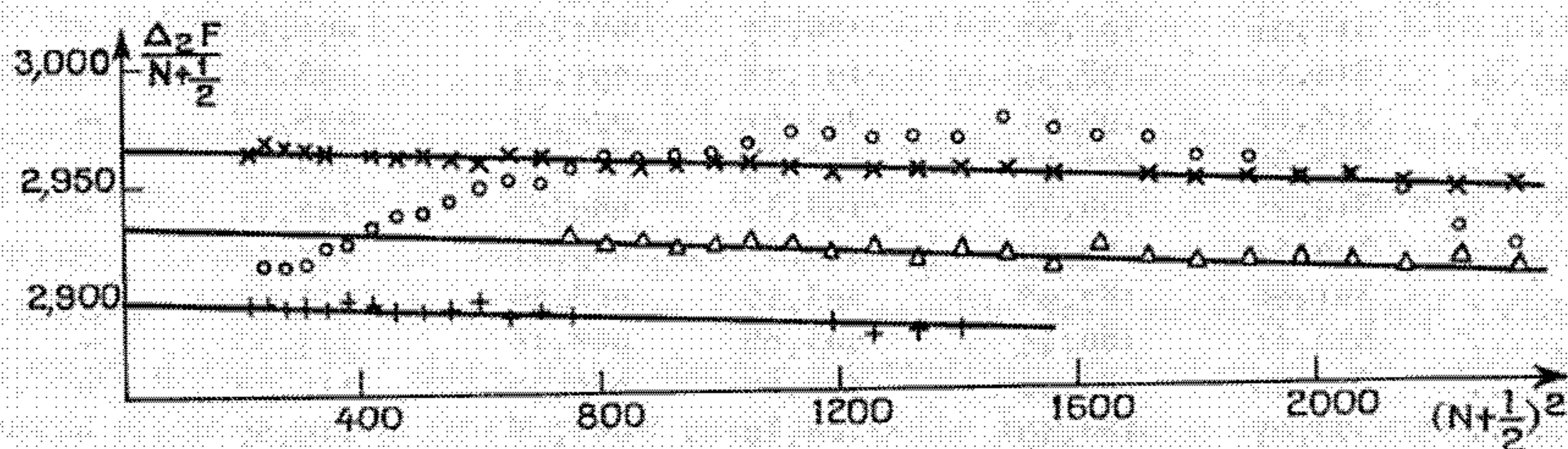
— au-delà, elles ne sont plus observées.



Spectre 1 : bande v′ - 0 du système I - B



Spectre 2 : bande v′ - 2 du système I - B



Variation de $\Delta_2 F(N)/[N + (1/2)]$ en fonction de $[N + (1/2)]^2$.

État $B^2\Sigma^+$: × $v = 0$; Δ $v = 1$; + $v = 2$.
État $I^2\Sigma^+$: ○ v'.

Nous pouvons envisager dans le premier et le troisième cas, une disparition de l'une ou l'autre des composantes F_1 ou F_2 de l'état supérieur par interaction avec un autre état Σ^+ ou Π.

— Certaines anomalies locales sont constatées également : les raies issues des niveaux supérieurs 20, 24, 35 sont plus faibles.

Tous les renseignements précédents font supposer qu'il existe des interactions entre le niveau observé et un ou d'autres états.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) H. GUENEBAUT, C. COUET et B. COQUART, *J. Chim. Phys.*, 7-8, 1966, p. 969.

(2) C. COUET, B. COQUART, NGO TUAN ANH et H. GUENEBAUT, *J. Chim. Phys.*, 65, nos 7-8, 1968, p. 1241.

(3) B. COQUART, NGO TUAN ANH, C. COUET et H. GUENEBAUT, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 1242.

(4) B. COQUART, NGO TUAN ANH, C. COUET et H. GUENEBAUT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 150.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie physique,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*)

COUCHES MINCES. — *Croissance orientée d'alliages nickel-fer par sublimation sous vide.* Note (*) de MM. **Jack Jaunet** et **Pierre Haymann**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Des films épitaxiques de nickel-fer ont été obtenus sur une face (100) de NaCl à partir d'un émetteur composé d'une pastille de nickel et d'une couronne de fer. L'interprétation des données expérimentales conduit à une sublimation suivant la loi de Lambert. On en tire une méthode très reproductible pour obtenir un alliage de composition très bien définie.

Introduction. — En raison de leurs nombreuses applications, les alliages de nickel-fer ont été largement étudiés par des méthodes très diverses. Dans la plupart des cas, on effectue une évaporation à partir d'une source constituée par l'alliage massif ayant la composition recherchée.

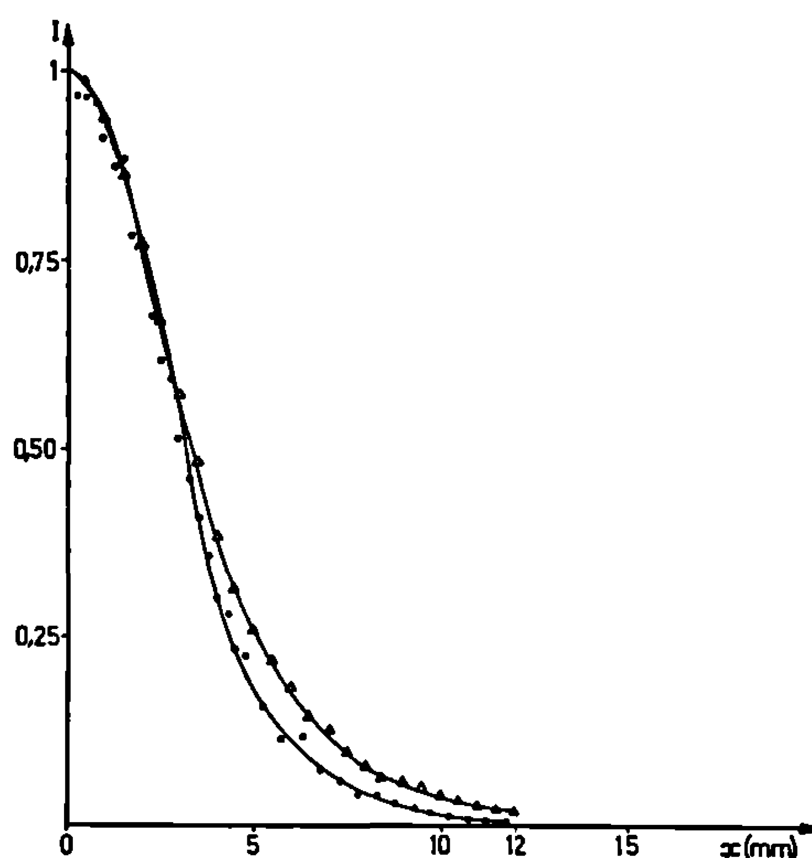


Fig. 1. — Comparaison de la répartition expérimentale de l'émission avec la loi de Lambert.

Δ Emission de Lambert;
● » expérimentale;
x Distance à l'axe de l'émetteur; distance émetteur-récepteur : 5 mm; diamètre de l'émetteur : 2 mm.

Malheureusement, plusieurs auteurs [(1), (2)] observent une variation de la composition allant vers un enrichissement en fer d'environ 2 %. De plus, Penn et West (1) observent un gradient de composition de 4 à 7 % pour 1000 Å d'épaisseur.

Nous avons cherché à éliminer ces inconvénients par la méthode de sublimation à partir de deux sources émettrices.

Appareillage. — L'appareil utilisé a déjà été décrit [(3), (4)]. Rappelons que le cristal récepteur est chauffé par le rayonnement de l'émetteur placé à courte distance.

Conditions expérimentales. — Il est indispensable de connaître la distribution de l'émission des particules sublimées. Nous avons alors réalisé des sublimations à partir d'une pastille de fer, insérée dans une matrice de tantale, sur un substrat de cuivre. L'étude de ce récepteur de cuivre à la microsonde électronique a permis d'étudier l'épaisseur de

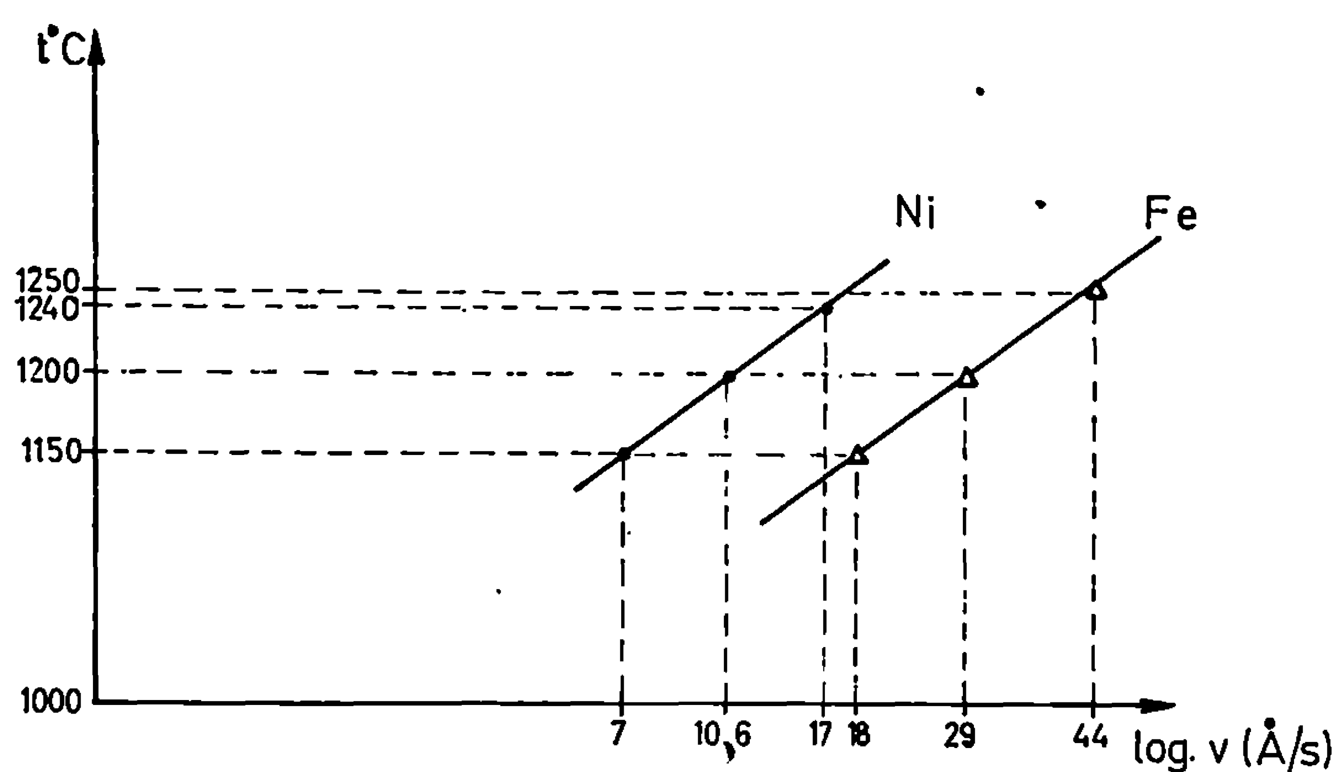


Fig. 2. — Vitesses de condensation du fer et du nickel placés dans les mêmes conditions.

métal condensé en fonction de la distance à l'axe de l'émetteur. On observe principalement en microscopie optique trois zones concentriques. L'une, située au centre, a pratiquement la dimension de la pastille de fer émettrice. La deuxième zone a la dimension de la matrice de tantale. Ces zones sont dues à une attaque thermique du récepteur jointe à l'émission différentielle des particules de l'émetteur.

La comparaison de la loi de répartition observée à la microsonde à la loi de Lambert montre une très bonne concordance des deux courbes (*fig.* 1). Cette concordance est parfaite jusqu'à $x = 3$ mm correspondant à un angle d'émission de 31°.

Il est donc licite de se placer dans les conditions où la loi de Lambert est parfaitement applicable. Pour cela le substrat a été choisi de petites dimensions (5×5 mm) par rapport à l'émetteur (Ø = 11 mm).

La disposition relative des deux métaux émetteurs est telle que le métal à vitesse de sublimation la plus faible est placé au centre et doit posséder une superficie au moins égale à celle du récepteur. Nous avons choisi un émetteur constitué d'une pastille centrale de nickel sur laquelle est sertie une couronne de fer.

Le flux de particules arrivant sur la surface émettrice est donné (⁴) par $\Phi = k\varepsilon T^4 \Omega$, où ε est l'émissivité du métal et Ω l'angle solide émetteur-récepteur dans lequel interviennent les dimensions de l'émetteur et du récepteur, ainsi que la distance émetteur-récepteur; k est une constante dépendant du coefficient d'absorption du récepteur et des unités choisies.

En agissant sur les dimensions nous pouvons modifier la valeur du flux. Malheureusement ε ne nous est pas connu. Dans un premier temps nous

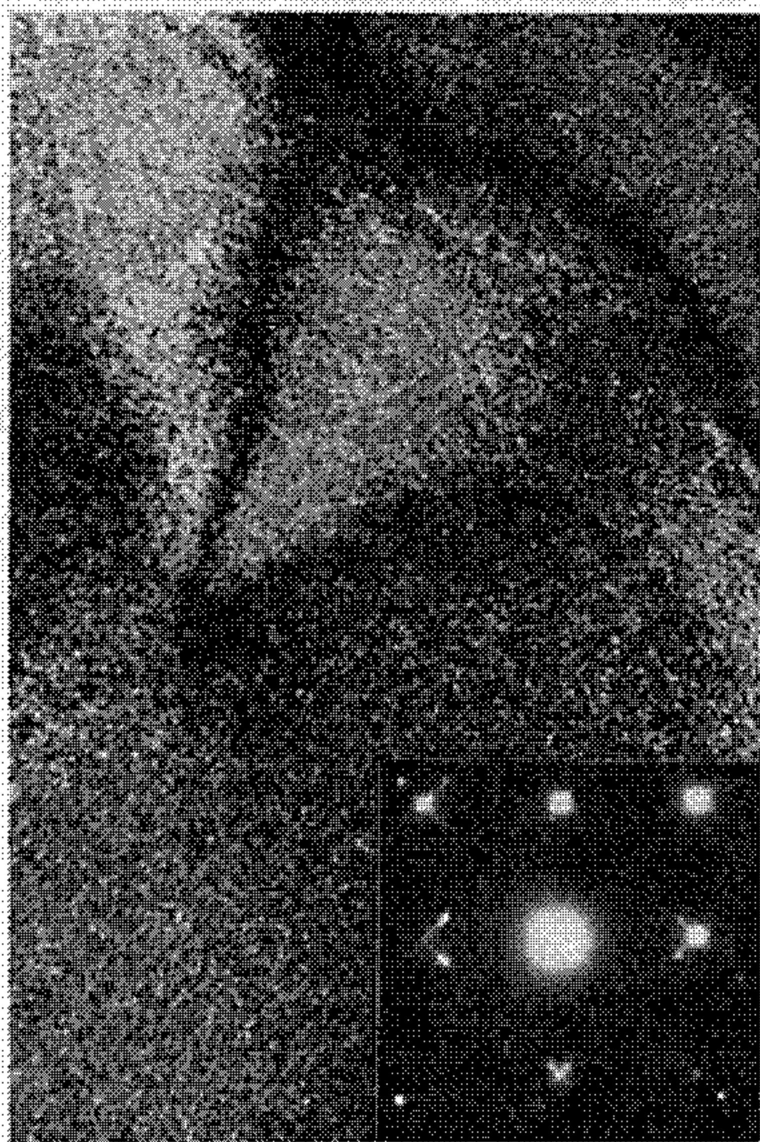


Fig. 3.

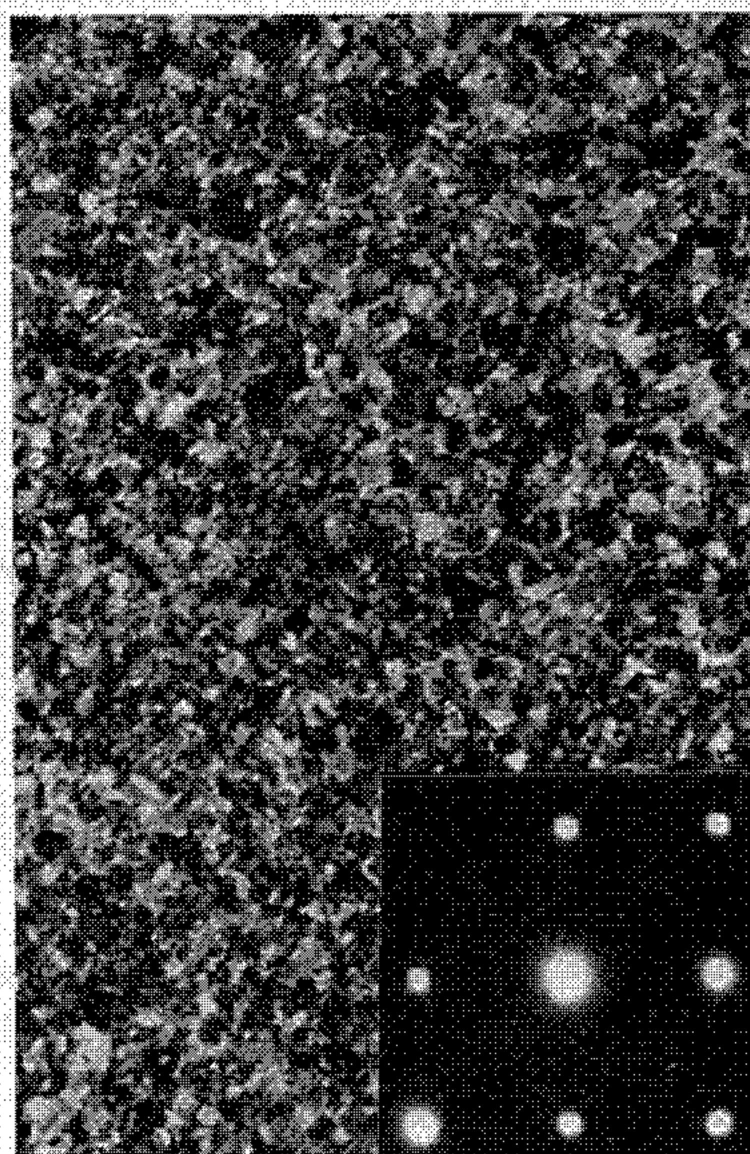


Fig. 4.

Fig. 3. — Film épitaxique d'alliage nickel-fer (20 % Ni-80 % Fe).
Fig. 4. — Film épitaxique de permalloy (80 % Ni-20 % Fe).

avons déterminé pour les mêmes valeurs de Ω et de T l'épaisseur moyenne condensée respectivement en fer et en nickel. Cette mesure effectuée par une méthode interférométrique nous a permis de déterminer les vitesses de condensation dont les résultats sont groupés sur la figure 2. Le rapport ρ des vitesses de condensation du fer et du nickel est 2,60 ± 0,05. La concentration moyenne de nickel dans un alliage nickel-fer est donnée par

$$C_{Ni} = \frac{\Phi_{Ni}}{\Phi_{total}} = \frac{\Omega_{Ni}}{\Omega_{Ni}^{*}\rho\Omega_{Fe}}.$$

Résultats. — Toutes nos expériences furent réalisées avec un émetteur porté à 1150 ± 10°C; le récepteur était une face (100) de NaCl chauffée à 350°C.

Le cliché 3 est relatif à un alliage 20 % Ni-80 % Fe obtenu à partir d'une pastille de nickel de 5 ± 0,1 mm de diamètre et d'une couronne

de fer de 2,5 ± 0,1 mm d'épaisseur, la distance émetteur-récepteur étant de 5 ± 0,1 mm. La vitesse de condensation est de 31 Å/s.

Le cliché 4 concerne un alliage de permalloy : 20 % Fe et 80 % Ni. La pastille de nickel a 10,1 mm de diamètre, la couronne de fer a 0,4 mm d'épaisseur et la distance émetteur-récepteur est fixée à 7 mm. La vitesse de condensation est de 14 Å/s.

Tous ces échantillons non recuits présentent de nombreuses fautes d'empilement et possèdent une très faible désorientation cristallographique. Notons également qu'en présence d'un champ magnétique d'environ 10 G parallèle au plan du substrat de direction $\langle 110 \rangle$ de NaCl, nous constatons une désorientation partielle de permalloy.

Tous les films ont été analysés par fluorescence X. Cette analyse s'est effectuée par comparaison à des échantillons témoins de même épaisseur dosés chimiquement à 1 % près. Nous avons effectué sur quelques films un tracé radial à la microsonde. Ils se sont révélés parfaitement homogènes sur toute la surface. La précision de ces mesures correspond environ à 1,2 %, valeur maximale de composition calculée à partir de la distribution de Lambert et dans les conditions opératoires.

On peut donc s'attendre par sublimation annulaire, les deux constituants formant des anneaux dans la matrice inerte de tantale, à obtenir une variation de l'ordre de 0,5 % et même inférieure.

CONCLUSION. — Notre appareillage nous a permis de réaliser des films épitaxiques de nickel-fer de composition homogène en surface et en épaisseur. Une étude de l'émission de sublimation nous permet de déterminer *a priori* avec une précision de l'ordre de 0,5 % la variation possible de composition dans le film obtenu.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) A. YELON, O. VOEGELL et E. W. PUGH, *J. Appl. Phys.*, 36, nº 1, 1965, p. 101-108.

(2) G. I. LYKKEN, *Phys. Rev. Lett.*, 19, nº 25, 1967, p. 1431-1434.

(3) P. HAYMANN, H. MARTINA, N. TAKAHASHI et J. J. TRILLAT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1227.

(4) J. JAUNET, P. HAYMANN et A. ART, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 329.

*(Laboratoire de Microscopie
et Diffraction électroniques,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X du diagramme de phase concentration-température du système copolymère biséquence polystyrène-polyoxyéthylène/phtalate de diéthyle.* Note (*) de Mme **Monique Gervais** et M. **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons établi le diagramme de phase du système polystyrène-polyoxyéthylène/phtalate de diéthyle. Nous avons en particulier établi l'existence de deux phases mésomorphes à structure lamellaire, se différenciant par l'état des chaînes de polyoxyéthylène.

L'aptitude des copolymères séquencés à présenter des structures mésomorphes lorsqu'on les met en présence d'un solvant préférentiel d'une séquence est désormais bien connue [(1), (2)]. Toutefois, si l'influence de différents facteurs (concentration et nature du solvant, composition et masse moléculaire du copolymère, nature des séquences solubles et insolubles) régissant le type de structure adopté et les valeurs des paramètres structuraux ont déjà été établis [(3), (4)], le rôle joué par la température n'a pas encore été étudié.

La présente Note mettra en évidence l'importance du facteur température en prenant pour exemple le système copolymère biséquencé polystyrène-polyoxyéthylène/phtalate de diéthyle où le phtalate de diéthyle est un solvant préférentiel du polystyrène.

La meilleure méthode pour étudier le diagramme de phase de ce système nous a semblé être l'utilisation simultanée de l'analyse thermique différentielle (appareil « Perkin-Elmer », type D.S.C. 1 B, muni de cellules de mesure étanches) et de la diffraction des rayons X en rayonnement monochromatique bien focalisé.

Préparation et conditionnement des échantillons étudiés. — Le copolymère biséquencé PS-POE a été préparé par polymérisation anionique sous vide poussé, dans un appareil entièrement scellé, en solution dans le tétrahydrofuranne (THF) et avec du cumyl potassium comme initiateur.

La masse moléculaire de la séquence polystyrène ($M_w = 16\,500$), a été déterminée par diffusion de la lumière et G.P.C. La composition du copolymère (59 % de POE) a été déterminée par spectroscopie ultraviolette et analyse élémentaire.

Les gels mésomorphes ont été préparés en dissolvant le copolymère dans le phtalate de diéthyle à la concentration désirée; pour obtenir une bonne homogénéisation l'échantillon était porté à 80°C pendant plusieurs heures; il était enfin cristallisé à la température désirée.

Diagramme de phase du système. — Les échantillons, préalablement cristallisés à 24°C, fournissent lorsqu'on les chauffe progressivement, deux pics sur le diagramme d'analyse thermique. Le premier pic, rencontré vers 50°C (température voisine de la température de fusion des polyoxyéthylène de faible masse) correspond à une transition endothermique; l'étude parallèle effectuée par diffraction des rayons X montre que cette transition résulte de la fusion des chaînes de polyoxyéthylène du copolymère et de l'apparition d'une seconde phase mésomorphe. Le second pic, rencontré en général vers 175°C, correspond à une transition exothermique et résulte de la disparition de la seconde phase mésomorphe

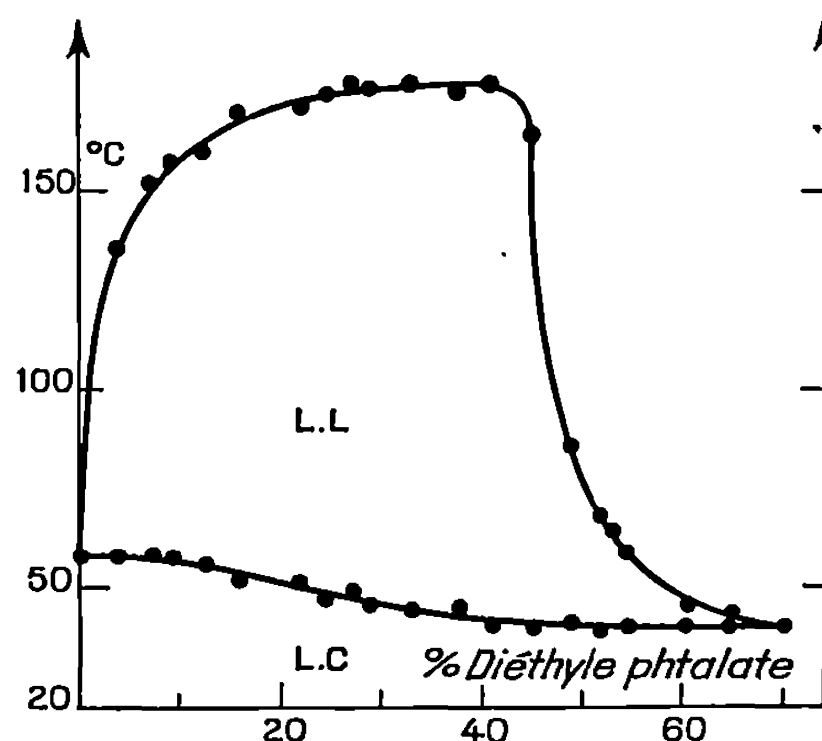


Fig. 1.

comme le prouve la diffraction des rayons X. De tels thermogrammes, correspondant à toutes les concentrations du système comprises entre 0 et 70 % de phtalate de diéthyle, nous ont permis d'établir le diagramme représenté dans la figure 1. Ce diagramme délimite le domaine d'existence de deux phases mésomorphes que nous désignerons par LC et LL.

Structure des phases mésomorphes. — Tous les diagrammes de diffraction relatifs aux domaines LC et LL de la figure 1 contiennent dans la région des petits angles de Bragg, deux à cinq raies fines dont les espacements sont dans le rapport 1, 2, 3, 4, 5 caractéristique d'une structure lamellaire. Toutefois, leur aspect aux grands angles oblige à les classer en deux familles : l'une, correspondant à des températures inférieures à la courbe séparant les régions LC et LL de la figure 1, présente aux grands angles des raies caractéristiques des chaînes de POE cristallisées; l'autre, correspondant aux températures de la région LL de la figure 1, présente aux grands angles une bande floue caractéristique des chaînes de POE liquides. Nous sommes donc en présence, suivant la température, de deux types de structures lamellaires se différenciant par l'état cristallisé ou fondu des chaînes de POE; nous les décrirons

brièvement puis examinerons l'influence de la concentration en phtalate de diéthyle sur les paramètres structuraux de chacune d'elles.

Les deux structures LC et LL sont toutes deux lamellaires et résultent de l'empilement de feuillets indéfinis, plans, parallèles et équidistants ; chaque feuillet élémentaire d'épaisseur d est constitué par l'empilement de deux couches : l'une d'épaisseur d_A, formée par les chaînes de polystyrène en solution dans le phtalate de diéthyle, est identique dans les deux structures LC et LL aux valeurs du paramètre d_A près; l'autre

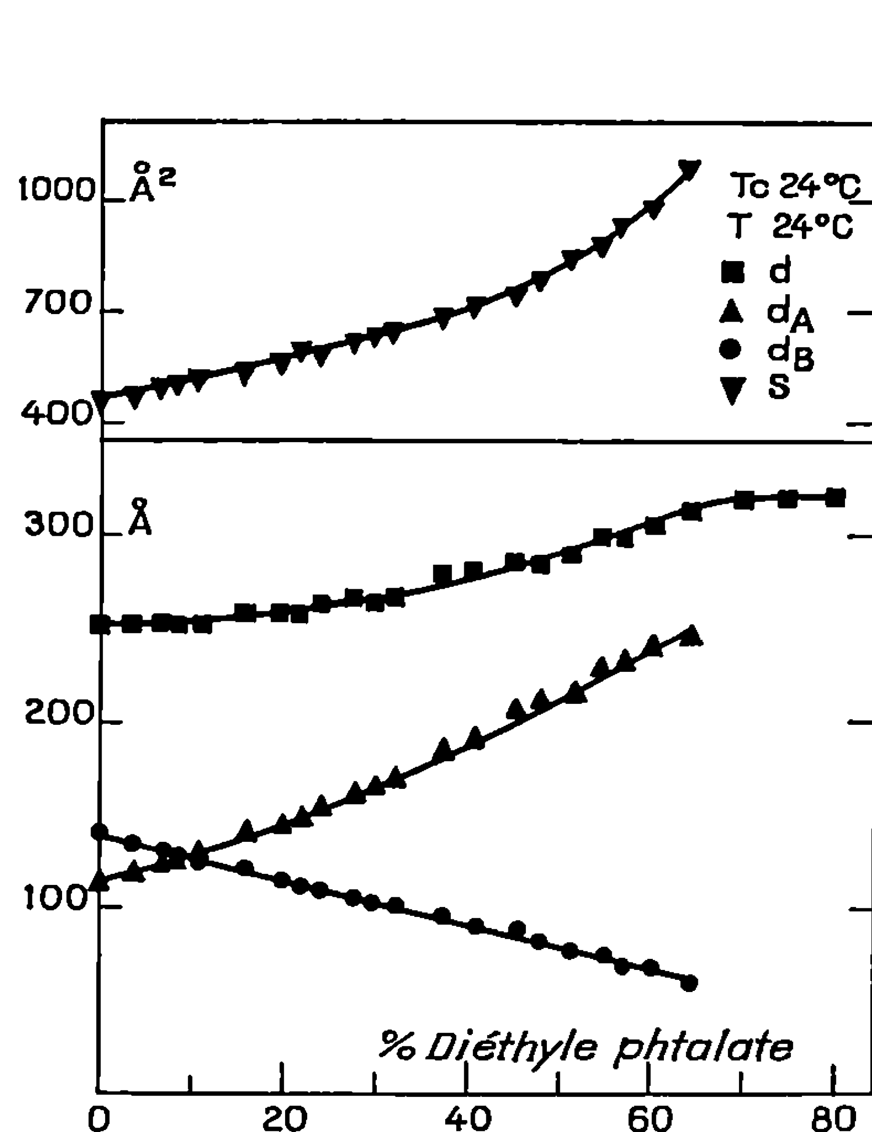


Fig. 2.

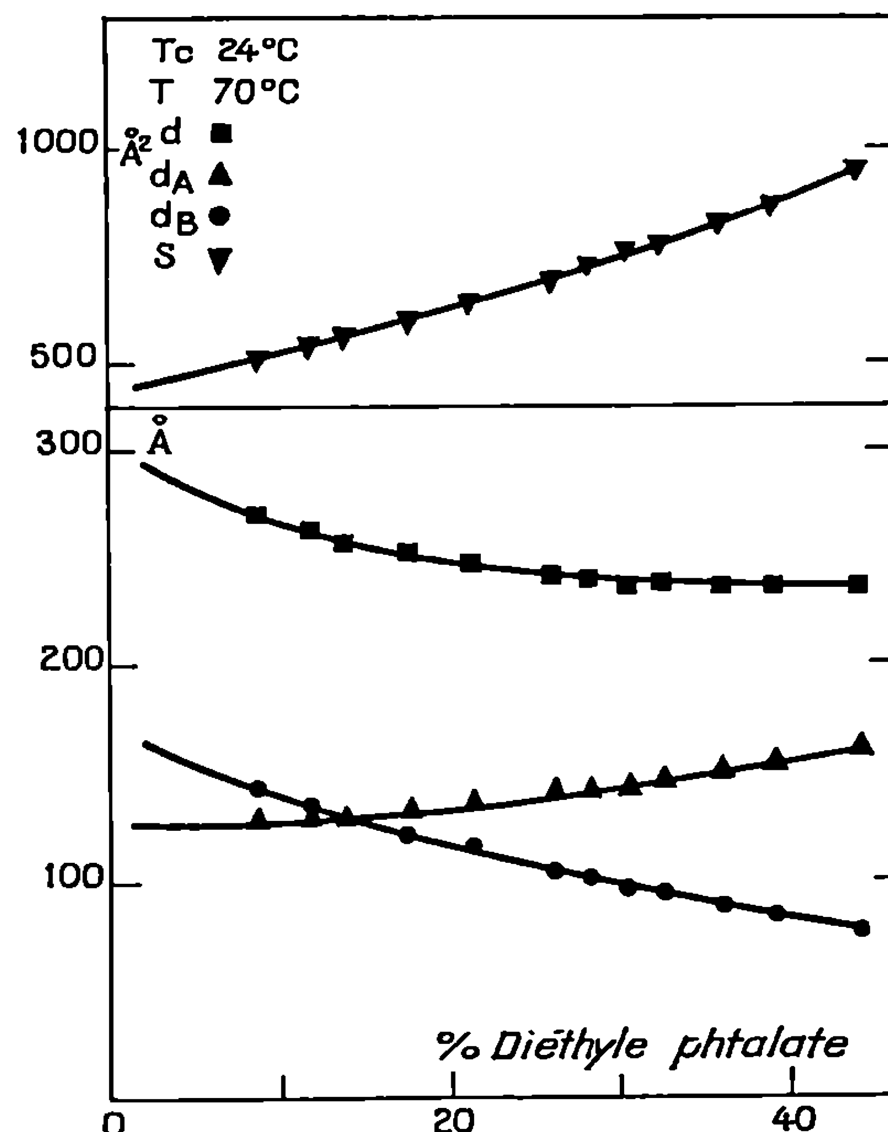


Fig. 3.

d'épaisseur d_B, est constituée, soit par les chaînes de polyoxyéthylène cristallisées et repliées plusieurs fois, c'est la structure LC, soit par les chaînes de polyoxyéthylène fondues, c'est la structure LL.

L'étude de l'évolution avec la concentration en solvant des paramètres structuraux à température constante : 24°C pour la structure LC (*fig.* 2) et 70°C pour la structure LL (*fig.* 3) montre que si la concentration en phtalate de diéthyle croît :

— l'épaisseur totale d du feuillet élémentaire croît pour la structure LC, mais décroît pour la structure LL;

— l'épaisseur d_B de la couche insoluble de polyoxyéthylène décroît pour les deux types de structure, mais la décroissance n'est linéaire que pour la structure LC;

— l'épaisseur d_A de la couche de polystyrène en solution dans le phtalate de diéthyle croît pour les deux types de structure;

— la surface S dont dispose en moyenne une chaîne macromoléculaire dans le plan de séparation des lamelles croît pour les deux types de structure.

CONCLUSION. — En utilisant conjointement l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X nous avons pu établir le diagramme de phase concentration température d'un système copolymère polystyrène-polyoxyéthylène/solvant préférentiel de la séquence polystyrène. Nous avons en particulier démontré l'existence et déterminé le domaine de deux phases mésomorphes, toutes deux à structure lamellaire, mais se différenciant par l'état des chaînes de polyoxyéthylène ; en effet, les chaînes de POE sont cristallisées dans la structure LC rencontrée à basse température et liquides dans la structure LL rencontrée à haute température. L'étude de l'influence de la nature du solvant utilisé (préférentiel de l'une ou de l'autre séquence), de la composition du copolymère, et de la température de cristallisation des échantillons fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) A. SKOULIOS et G. FINAZ, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 473.
(2) B. GALLOT, R. MAYER et CH. SADRON, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 42.
(3) A. DOUY, R. MAYER, J. ROSSI et B. GALLOT, *Second International Liquid Crystal Conference*, Kent, Ohio, août 1968 et *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 7, 1969, p. 103.
(4) B. GALLOT, R. MAYER, J. ROSSI et A. DOUY, *4th I. U. P. A. C., Microsymposium*, Prague, septembre 1969.

(*Centre de Biophysique moléculaire, C. N. R. S., La Source, 45-Orléans, Loiret.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Conductivité ionique des gels mésomorphes d'un polysavon.* Note (*) de Mme JEANNE FRANÇOIS, MM. RAPHAËL VAROQUI et ADRIEN SCHMITT, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons montré, au cours d'une étude expérimentale de la conductivité électrique de systèmes savon-eau, présentant des structures mésomorphes bien organisées, qu'il est possible de relier les phénomènes de transports ioniques, dans de tels milieux, à leur forme de structure et de texture, ainsi qu'à la dimension des éléments structuraux [(1), (2), (3)]. Il était intéressant d'étendre cette investigation à des systèmes présentant des structures identiques, mais obtenus à partir de solutions concentrées de polyélectrolytes, du type polysavon. Récemment, on a mis en évidence, dans le cas d'un copolymère alterné de l'anhydride maléique et de l'hexadécylvinyléther, l'existence de phases mésomorphes analogues à celles que présentent les systèmes savon-eau (4). On a remarqué, néanmoins, certaines différences entre les deux types de systèmes et celles qui, du point de vue de l'étude des phénomènes de transports, présentent le plus grand intérêt sont les suivantes :

— dans le cas du polymère, les structures mésomorphes lamellaire et cylindrique existent dans un grand domaine de eoncentration. Aussi peut-on faire varier dans des proportions importantes le volume relatif de la partie aqueuse;

— le squelette macromoléculaire qui porte les groupes ionogènes est localisé à l'interface des domaines aqueux et paraffinique;

— enfin, on peut modifier, par neutralisation progressive au moyen d'hydroxydes alcalins, la densité nominale de charges ioniques à l'interface.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Les méthodes de préparation du polymère (5), des gels aqueux (1) ainsi que la technique de mesure des conductivités (1) ont été décrites par ailleurs. Les mesures que nous reportons ici ont été effectuées à 70°C, température à laquelle est connu le diagramme de phase du système.

Il est important de signaler que dans le cas où ces gels présentent une structure lamellaire, nous avons obtenu des valeurs de conductivité qui demeurent stables au cours du temps. Pour les systèmes savon-eau, présentant la même structure, la conductivité évolue et ce phénomène a été mis en relation avec la modification de la texture macroscopique du milieu. Il semble que les macromolécules confèrent à la texture une stabilité qu'elle ne possède pas dans le cas des savons.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Sur la figure 1, nous avons représenté la conductivité spécifique mesurée, K_m, en fonction du degré de neutralisation, α, pour une concentration pondérale, c, en polysavon de 50 %.

Les variations de ces grandeurs présentent des discontinuités pour les valeurs de α voisines de 30 et 55 %. Ce phénomène, qui n'est pas observé dans le cas de solutions diluées du même polysavon [([6]), ([7])] doit être attribué aux modifications de structure qui apparaissent lorsqu'on augmente le degré de neutralisation du polymère. En effet, les valeurs de α pour lesquelles on observe des discontinuités correspondent aux limites d'existence des diverses structures dans le diagramme de phases. L'étude par

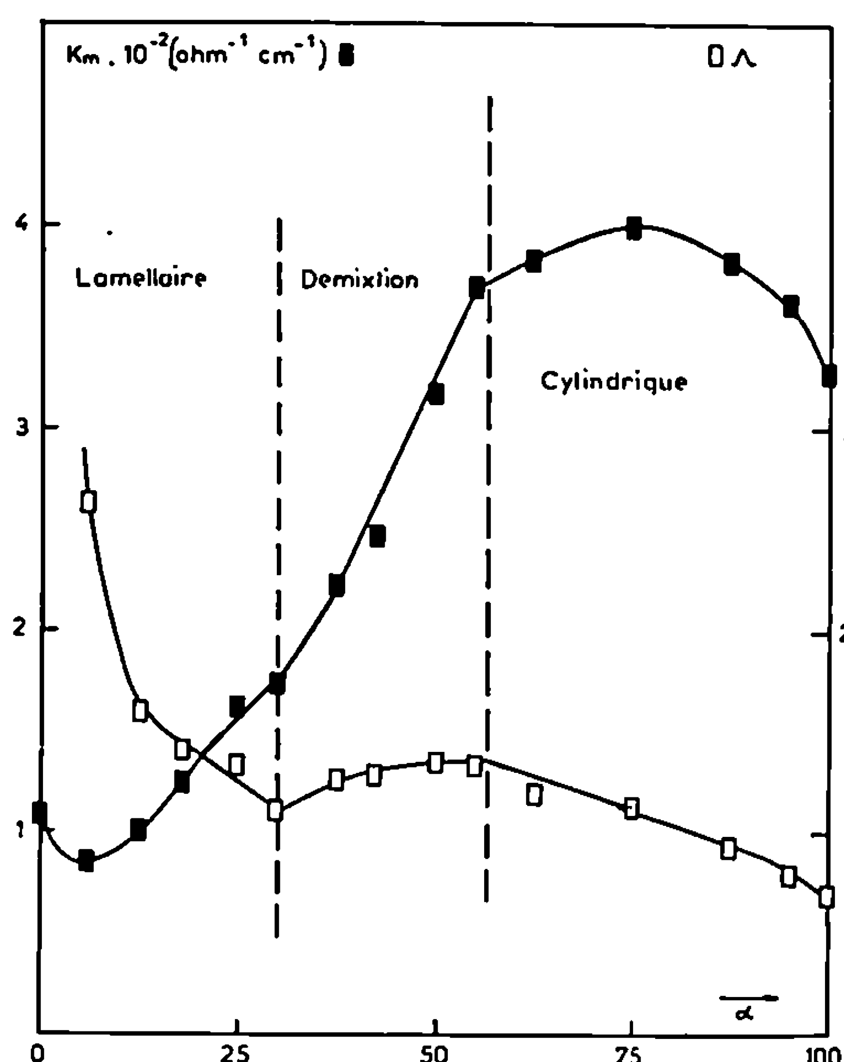


Fig. 1.

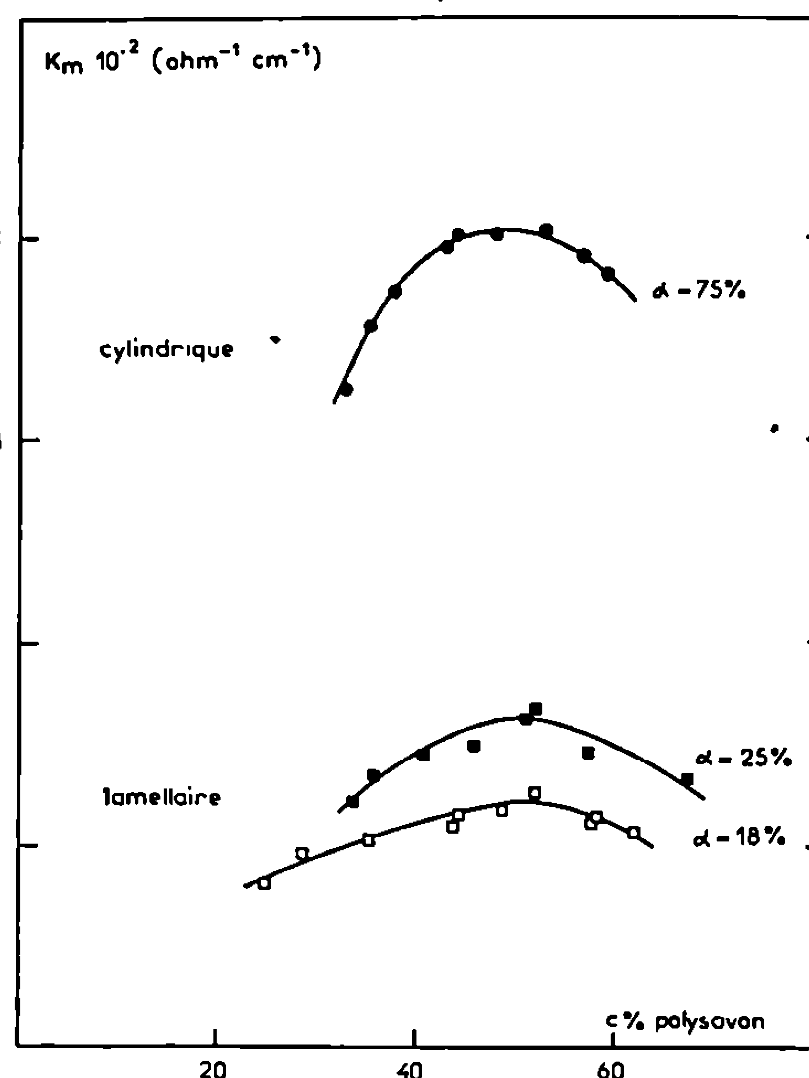


Fig. 2.

diffraction des rayons X a mis en évidence ([4]) l'existence de la structure lamellaire pour des degrés de neutralisation inférieurs à 25 %, de la structure cylindrique au-delà de 55 % et d'une zone de démixtion dans le domaine intermédiaire.

Ce résultat met en évidence l'influence de la structure sur la conductivité spécifique mesurée et se trouve ainsi conforme aux conclusions de l'étude des systèmes savon-eau. En effet, l'ensemble des résultats acquis tend à montrer que la contribution à la conductivité totale des parties anioniques des molécules est négligeable, devant celle de la partie aqueuse. Ainsi, on peut introduire un « facteur stérique », f, qui relie la conductivité spécifique mesurée, K_m, à la conductivité spécifique réelle, K_r :

$$f = \frac{K_r}{K_m}, \qquad (1)$$

et qui dépend à la fois de la géométrie structurale et du volume relatif des domaines isolant et conducteur ([8]). Dans cette perspective, on peut comprendre l'augmentation de la conductivité équivalente, au cours de la

démixtion quand on passe progressivement de la phase lamellaire à la phase cylindrique. Nous avons déjà montré dans le cas des systèmes savon-eau, que, à teneur en eau et à concentration ionique égales la conductivité mesurée pour un gel à structure cylindrique est supérieure à celle que l'on obtient pour un gel à structure lamellaire.

La seconde partie de ce travail concerne la variation de conductivité avec la concentration en polysavon dans le gel, pour un même degré de neutralisation et une même forme de structure. Les courbes de la figure 2 relatives au cas de la structure lamellaire correspondent respectivement à des degrés de neutralisation égaux à 18 et 25 %, pour un domaine de concentration en polysavon c, s'étendant de 20 à 70 %, environ. Entre ces limites, l'épaisseur des lamelles aqueuses passe de 110 à 30 Å. Il apparaît que la conductivité spécifique augmente jusqu'à une concentration de 50 %, pour décroître ensuite. Un tel comportement a déjà été observé pour d'autres systèmes polyélectrolytiques [9]. Il peut s'interpréter, en première approximation, par la compétition entre deux effets contraires. Lorsqu'on augmente la teneur en polysavon, la concentration ionique devient plus grande, quelle que soit par ailleurs la variation de l'ionisation effective; par conséquent, la conductivité spécifique réelle augmente. D'autre part, on peut supposer que le facteur stérique croît avec la concentration en polysavon. Notons que la compétition de ces effets se retrouve dans l'équation (1). On peut en déduire que, dans les cas que nous avons étudiés, l'influence de l'effet stérique reste faible tant que le pourcentage en polysavon est inférieur à 50 % mais qu'elle devient prépondérante au-delà de cette limite.

Si l'on fait varier la concentration en polysavon dans le cas d'un gel présentant une structure cylindrique, on obtient la courbe supérieure de la figure 2, qui traduit le même comportement.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) J. François et A. Skoulios, *Kolloid Z.*, 219, 1967, p. 79.
(2) J. François et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 61.
(3) J. François, Communication au *Colloque sur les cristaux liquides*, Montpellier, juin 1969 (à paraître dans le *Journal de Physique*.)
(4) A. Schmitt, R. Varoqui et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1469.
(5) E. Pefferkorn, A. Schmitt et R. Varoqui, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 349.
(6) R. Varoqui et U. P. Strauss, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 2507.
(7) Pefferkorn, *Thèse*, 1969, Strasbourg.
(8) J. François, *Thèse*, 1968, Strasbourg.
(9) A. O. Jakubovic, G. J. Hills et J. A. Kitchener, *J. Chem. Phys.*, 55, 1858, p. 263; A. E. Lagos et J. A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 1245.

(*C. N. R. S.*,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault*,
67-*Strasbourg, Bas-Rhin*.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation par couplage oxydant du 2.6-diméthylphénol étudiée au moyen de la résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de MM. **André Revillon**, **Paul Couble** et **Roger Spitz**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude des spectres de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) met en évidence le mode de participation du catalyseur (complexe aminé de cuivre) ainsi que l'existence et l'évolution de radicaux de polymérisation.

La polymérisation du 2.6-diméthylphénol peut s'effectuer en solution sous l'effet de l'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur $CuCl_2$-pyridine ([1]). Il y a peu de données sur les espèces présentes dans le milieu réactionnel, mais comme celles-ci existent sous une forme souvent paramagnétique elles peuvent être détectées par R. P. E. A la suite d'études cinétiques entreprises sur la réaction ([2]), il nous a paru indispensable d'observer l'évolution simultanée de ces différentes espèces.

Le choix du mélange solvant a été déterminé par les conditions suivantes : assurer une bonne solubilisation du chlorure cuivreux puis du complexe catalytique ainsi que du polymère formé, permettre une bonne détection des signaux R. P. E à température ambiante; enfin l'un des composants doit servir d'étalon interne pour analyse en chromatographie en phase gazeuse. Ces conditions sont remplies par des mélanges de chloroforme avec quelques pour-cent de pyridine. Dans le but de simplifier le milieu réactionnel, le catalyseur choisi est celui obtenu par oxydation directe de CuCl dans le mélange solvant.

En oxydant CuCl dans le mélange $C_5H_5N/CHCl_3$ (5-95%) on observe l'apparition progressive d'un signal R. P. E caractéristique de l'ion Cu^{2+} en solution en même temps que le milieu passe du jaune au vert sombre. Le signal est maximal au bout de quelques minutes. Il présente les raies de structure hyperfine du cuivre élargies et se prête donc mal à l'étude du complexe (*fig.* 1*a*). En gelant le milieu à la température de l'azote liquide on fait apparaître une nouvelle structure hyperfine due à l'azote de la pyridine (*fig.* 1 *b*), semblable à celle observée par Gersmann et Swallen sur d'autres complexes où le cuivre a pour coordinats des composés azotés ([3]). Le signal présente également une anisotropie de facteur g caractéristique d'une symétrie axiale.

Lorsque l'on ajoute un excès de monomère dans ce milieu en l'absence d'oxygène, la coloration brunit et le signal de R. P. E. disparaît progressivement. Il y a réduction du complexe catalytique par le 2.6-diméthylphénol et formation d'un composé de Cu^+ qui n'est pas paramagnétique. Cette réduction est totale au bout de quelques minutes, la solution étant alors jaune orangé.

Par barbotage d'oxygène gazeux, la solution s'assombrit. Des prélèvements sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et étudiés par R. P. E. On note après quelques minutes l'apparition d'un nouveau signal vers $g = 2{,}005$, ce signal est plus visible lorsque l'on diminue la teneur en pyridine. Pour des balayages de spectre suffisamment lents, ce signal présente une structure hyperfine de sept pics eux-mêmes de multiplicité apparente 3 ou 4 (*fig.* 1 *c*). La répartition des hauteurs de pics est caractéristique de la participation d'un certain nombre d'hydrogène. Nous avons donc affaire à un radical organique de type phénoxy, la structure de septuplet étant associée aux six hydrogène des groupements méthyle et les H en méta devant donner un triplet, ce que confirment les valeurs des constantes de couplage observées (environ 5 et 1 Gs respectivement). Ce ne peut être cependant le radical 2.6-diméthylphénoxy dont la durée de vie trop courte ne permet pas l'observation dans nos conditions statiques et qui présenterait d'ailleurs une structure supplémentaire de doublet due à l'hydrogène en para.

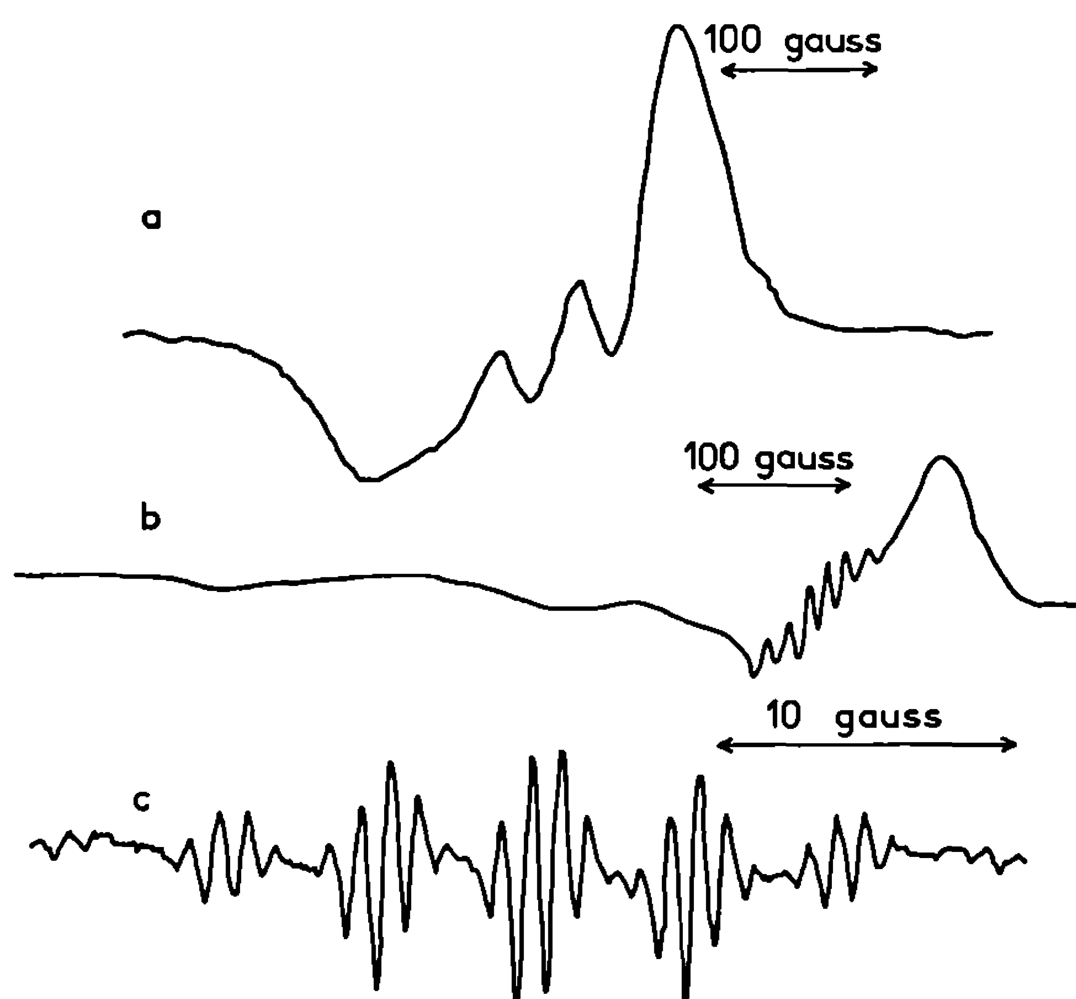


Fig. 1.

(*a*) Complexe cuivrique (t = 25°C; $CHCl_3$ à 5 % C_5H_5N)
(*b*) Complexe cuivrique à T = 77°K (même milieu).
(*c*) Structure hyperfine du radical phénoxy (t = 25°C; $CHCl_3$ à 0,5 % C_5H_5N).

Il s'agit donc d'un radical substitué en para du précédent qui ne saurait être que le radical porté par les espèces dimères ou supérieures, un tel radical étant stabilisé par son substituant. En étudiant l'oxydation du 2.6-diméthyl-phénol en phase hétérogène par Ag_2O, Huysmans et Waters ([4]) ont observé des spectres identiques qu'ils attribuent aux espèces polymères.

L'allure particulière du spectre s'explique par la configuration du polymère dans l'espace qui interdit la libre rotation de la liaison entre les noyaux phényle ([8]), ce qui entraîne la non-équivalence des groupements méthyle. Huysmans et Waters qui ont étudié de nombreux phénols substitués en 2.6 ont cependant noté que ce phénomène n'apparaît que dans ce seul cas.

La durée de vie du radical en solution est suffisamment longue pour qu'on puisse l'étudier sur des prélèvements du milieu réactionnel. A l'état solide elle est encore beaucoup plus grande et le polymère conservé quelques mois après purification présente encore un signal faible.

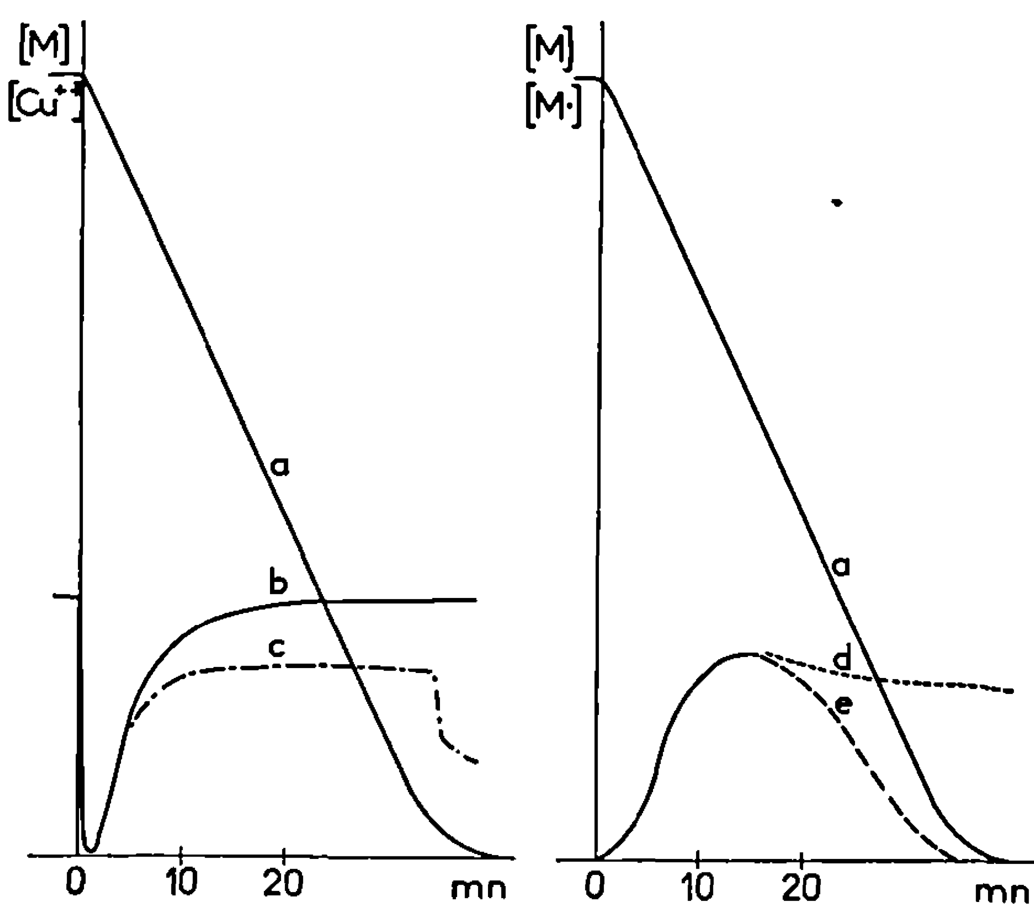


Fig. 2.

Évolution, en fonction du temps, des concentrations en : monomère : courbes *a*; complexe cuivrique : courbes *b* et *c* (5 % C_5H_5N); radicaux phénoxy : courbes *d* et *e*.

L'évolution des signaux au cours de la polymérisation a pu être suivie conjointement à la disparition du monomère. Les conditions habituelles de polymérisation correspondent à des rapports molaires monomère/cuivre = 40, pyridine/cuivre = 10 et à une concentration de 4% en monomère. Sur la figure 2 on a représenté la consommation en monomère (2 *a*) mesurée par chromatographie en phase gazeuse, ainsi que les variations des signaux R. P. E. On voit que dans les conditions normales le signal du cuivre réapparaît progressivement et prend sa valeur maximale initiale (2 *b*). La concentration en radicaux croît également en début de réaction (2 *d*).

En fin de polymérisation, l'augmentation de la viscosité du milieu perturbe les observations par R. P. E. : une partie du signal du radical cesse de présenter une structure hyperfine. Le signal large, très faible, est difficilement estimable et l'intensité apparente (2 *e*) mesurée par la hauteur de pic, diminue.

Dans certains cas la viscosité est suffisamment grande pour provoquer une précipitation partielle du complexe de cuivre dont le signal apparent n'atteint pas alors une valeur identique à la valeur initiale (2 *c*).

CONCLUSION. — L'observation par R. P. E. du milieu réactionnel met en évidence un premier stade de la réaction constitué par l'attaque du catalyseur par le monomère avec formation d'un complexe du cuivre I. L'action de l'oxygène moléculaire provoque la rupture de ce composé, la régénération du complexe de Cu^{2+} et la libération d'un radical primaire diméthylphénoxy très réactif qui réagit aussitôt pour former des radicaux secondaires moins réactifs. En fin de réaction la réactivité des longues chaînes devient pratiquement négligeable et le polymère atteint un état stable.

Des études sont en cours pour préciser la nature du complexe catalytique et le rôle de la pyridine qui semble agir à la fois sur le catalyseur et sur la chaîne polymère portant le radical.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) A. S. HAY, H. S. BLANCHARD, G. F. ENDRES et J. W. EUSTANCE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6335.
(2) A. REVILLON et L. E. SAINT-PIERRE, *J. Appl. Pol. Sci.* (sous presse).
(3) H. R. GERSMANN et J. D. SWALEN, *J. Chem. Phys.*, 36, nº 12, 1962, p. 3221.
(4) W. G. B. HUYSMANS et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, (B), 1967, p. 1163.
(5) H. LEE, D. STOFFEY et K. NEVILLE dans *New linear polymers*, Mc Graw-Hill, 1967, p. 64.

(*C. N. R. S., Institut de Recherches sur la Catalyse,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Lyon-Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination mathématique du temps de rétention obtenu en chromatographie en phase gazeuse avec gradient longitudinal de température établi.* Note (*) de MM. **Michel Fatscher** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Marcel Prettre.

Dans le cadre de la chromatographie avec gradient longitudinal de température établi, le temps de rétention est relié aux grandeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction soluté-solvant, et aux caractéristiques de la colonne. La théorie a pu être élaborée en faisant des approximations : la constante de l'enthalpie et de l'entropie standard de vaporisation du soluté dans l'intervalle de température, et le fait que l'exponentielle d'une variable varie plus vite que le carré de cette variable.

Nous avons présenté précédemment [1] la chromatographie en phase gazeuse avec gradient longitudinal de température établi, et une détermination graphique du temps de rétention des solutés élués avec cette méthode.

Ainsi, le temps de rétention t_r obtenu avec cette méthode est défini par la relation

$$t_r = \frac{1}{a}\int_{T_e}^{T_s} t_{rT}\, dT, \tag{1}$$

dans laquelle a représente la valeur du gradient longitudinal de température, T_e et T_s sont les températures absolues de la colonne à l'entrée et à la sortie, et t_{rT} est le temps de rétention isotherme à la température T du soluté. L'équation (1) peut être pareillement utilisée pour déterminer le temps de rétention de l'air, et par soustraction membre à membre on obtient évidemment l'équation (2) dans laquelle les temps de rétention sont corrigés du temps de rétention de l'air,

$$t_r(\text{cor.}) = \frac{1}{a}\int_{T_e}^{T_s} t_{rT}(\text{cor.})\, dT. \tag{2}$$

Le facteur de rétention R_f est relié à l'enthalpie ΔH^0 et à l'entropie ΔS^0 de vaporisation du soluté :

$$\frac{R_f}{1 - R_f} = K \exp - \frac{\Delta H^0}{R.T}, \tag{3}$$

avec

$$K = \frac{V_m}{V_s} \exp \frac{\Delta S^0}{R}, \tag{4}$$

dans laquelle V_m et V_s représentent les fractions de volume de la colonne occupées par la phase mobile et par la phase stationnaire.

On tire aisément de la relation (3) la valeur du temps de rétention isotherme corrigé :

$$t_{rT}(\text{cor.}) = K \exp \frac{\Delta H^0}{R.T}. \tag{5}$$

Si l'on admet que l'entropie et l'enthalpie standard de vaporisation du soluté sont constantes dans l'intervalle de température T_e et T_s, on obtient alors le temps de rétention du soluté élué avec notre méthode, en remplaçant dans l'équation (2) la valeur du temps de rétention isotherme définie par la relation (5) :

$$t_r\,(\text{cor.}) = \frac{K}{a}\int_{T_e}^{T_s} \exp\frac{\Delta H^0}{R.T}\,dT. \tag{6}$$

En posant

$$\frac{\Delta H^0}{R.T} = X, \tag{7}$$

l'équation (6) peut s'écrire

$$t_r\,(\text{cor.}) = -\frac{K\,\Delta H^0}{aR}\int_{X_e}^{X_s} \frac{\exp X}{X^2}\,dX. \tag{8}$$

Cette intégrale est transcendante. Cependant, si l'on remarque que l'exponentielle de X croît plus vite que son carré lorsque X croît, on peut admettre que X^2 demeure constant dans l'intervalle de variation, et l'intégration est alors aisée :

$$t_r\,(\text{cor.}) = \frac{K\,\Delta H^0}{aR}\,\frac{1}{X^2}\,[\exp X_e - \exp X_s]. \tag{9}$$

L'équation (9) peut être perfectionnée en remplaçant X^2 par sa valeur moyenne calculée entre T_e et T_s, et elle devient

$$t_r\,(\text{cor.}) = \frac{3K\,\Delta H^0}{aR}\,\frac{\exp X_e - \exp X_s}{(X_e^2 + X_e)\,(X_s + X_s^2)}. \tag{10}$$

Les temps de rétention des cinq alcanes normaux compris entre l'hexane et le dodécane, ont été déterminés expérimentalement en travaillant successivement avec trois gradients de température différents, et ils ont été calculés dans les mêmes conditions en utilisant l'équation (10).

Conditions opératoires générales :

Chromatographe : « Perkin-Elmer » F 7 avec catharomètres.
Colonne : longueur, 1,95 m; diamètre intérieur, 3 mm.
Matière : acier inoxydable.
Liquide stationnaire : 2,5 % caoutchouc silicone SE 52.
Gaz vecteur : hélium; débit, 50 cm³/mn.
Quantité injectée : 2 µl.
1er gradient : —12,05°C/m; T_e = 103,5°C; T_s = 80°C.
2e gradient : —20,8° C/m; T_e = 134°C; T_s = 93,5°C.
3e gradient : —29,25°C/m; T_e = 169°C; T_s = 112°C.
Temps de rétention non corrigés, en secondes.

Le rapport des volumes V_m/V_s a été mesuré d'une part, et d'autre part calculé avec l'aide de l'équation (5) en choisissant la température d'élution isotherme égale à la température d'ébullition normale du soluté.

L'enthalpie standard de vaporisation a été déterminée avec l'équation (5) transformée, en mesurant la pente des droites représentant la variation du logarithme du temps de rétention corrigé en fonction de l'inverse de la température absolue.

Les valeurs de l'entropie standard de vaporisation ont été calculées en utilisant les valeurs correspondantes de l'enthalpie standard de vaporisation.

	Air.	C 6.	C 7.	C 8.	C 9.	C 10.	C 12.
1er gradient :							
t_r mesurés....	21,5	35,6	50,6	83,5	150,6	275,4	–
t_r calculés....	–	33,5	48	77,4	147	289	–
2e gradient :							
t_r mesurés....	21	30,7	37,8	54,8	90	147	509
t_r calculés....	–	29,4	36,1	51,9	87	150	513
3e gradient :							
t_r mesurés....	20,5	25,8	30,9	38,7	52,8	77,7	217
t_r calculés....	–	26,5	29,9	36,5	52,3	80,6	222

Ainsi, dans le cas de la chromatographie avec gradient longitudinal de température établi, les temps de rétention peuvent être calculés lorsque l'on connaît les caractéristiques de la colonne, et les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard de vaporisation du soluté. Les résultats obtenus en utilisant l'équation (10) coïncident sensiblement avec les temps de rétention expérimentaux, et l'erreur relative entre ces deux grandeurs est en général inférieure à 5 %.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) M. Fatscher et J. M. Vergnaud, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 219.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, *rue Didouche-Mourad, Alger, Algérie.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Conditions d'apparition de l'ordre dans le système* Ta_2VO_6-VO_2. Note (*) de Mlle **Gisèle Bernigaud**, MM. **Jean-Claude Bernier** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde Ta_2VO_6 présente une structure trirutile [(1), (2)] surstructure d'une maille rutile quadratique, du fait de l'ordre entre le tantale et le vanadium. Le dioxyde de vanadium VO_2 est aussi de structure rutile; il est caractérisé par une transition monoclinique $\rightleftharpoons$ quadratique à 65°C [(3), (4), (5)]. Il nous a paru intéressant d'étudier le système Ta_2VO_6-VO_2 afin de voir, d'une part l'évolution de l'ordre à longue distance entre tantale et vanadium de la phase Ta_2VO_6, et d'autre part, la variation de la température de la transition monoclinique $\rightarrow$ quadratique de VO_2. Ce sont les résultats cristallographiques obtenus sur les solutions solides $(1-x)Ta_2VO_6$, xVO_2 qui constituent le sujet de cette Note.

Dans cette série de solutions solides apparaît pour $x = 0,5$ la phase $TaVO_4$. C'est pourquoi ces solutions solides peuvent être préparées en utilisant des mélanges de divers oxydes :

a. Un mélange $(1-x)Ta_2VO_6$ avec xVO_2 qui permet de préparer tous les termes de la solution solide en fonction de x;

b. Un mélange $(1-2x)Ta_2VO_6$ et $2xTaVO_4$ avec $0 < x < 0,5$ correspondant au système $Ta_2VO_6 - TaVO_4$;

c. Un mélange $(1-x)TaVO_4 - xVO_2$ correspondant au système $TaVO_4$-VO_2.

Les échantillons ont été préparés par recuits des oxydes dans l'état solide, en ampoules de silice scellées sous vide, à des températures comprises entre 950 et 1 000°C; le dernier recuit est suivi d'un refroidissement en deux étapes, de 1 000 à 650°C assez rapidement, puis de 650°C à l'ambiante à la vitesse de 100°/h.

Les différentes voies de préparation conduisent aux mêmes résultats aux erreurs de mesure près, ce qui confirme le schéma d'oxydoréduction $V^{II} + V^{IV} \rightarrow 2\,V^{III}$ qui s'illustre ici par la réaction :



$$Ta_2V^{II}O_6 + V^{IV}O_2 \rightarrow 2\,Ta^{V}V^{III}O_4.$$

Nous vérifions également les travaux de Trarieux (6) dans le domaine des solutions solides $TaVO_4$-VO_2.

Dans ces préparations, il importe d'opérer avec des oxydes VO_2 et V_2O_3 dont la stœchiométrie a été contrôlée par dosage thermopondéral; il est en effet apparu, dans certaines préparations, mettant en jeu un oxyde

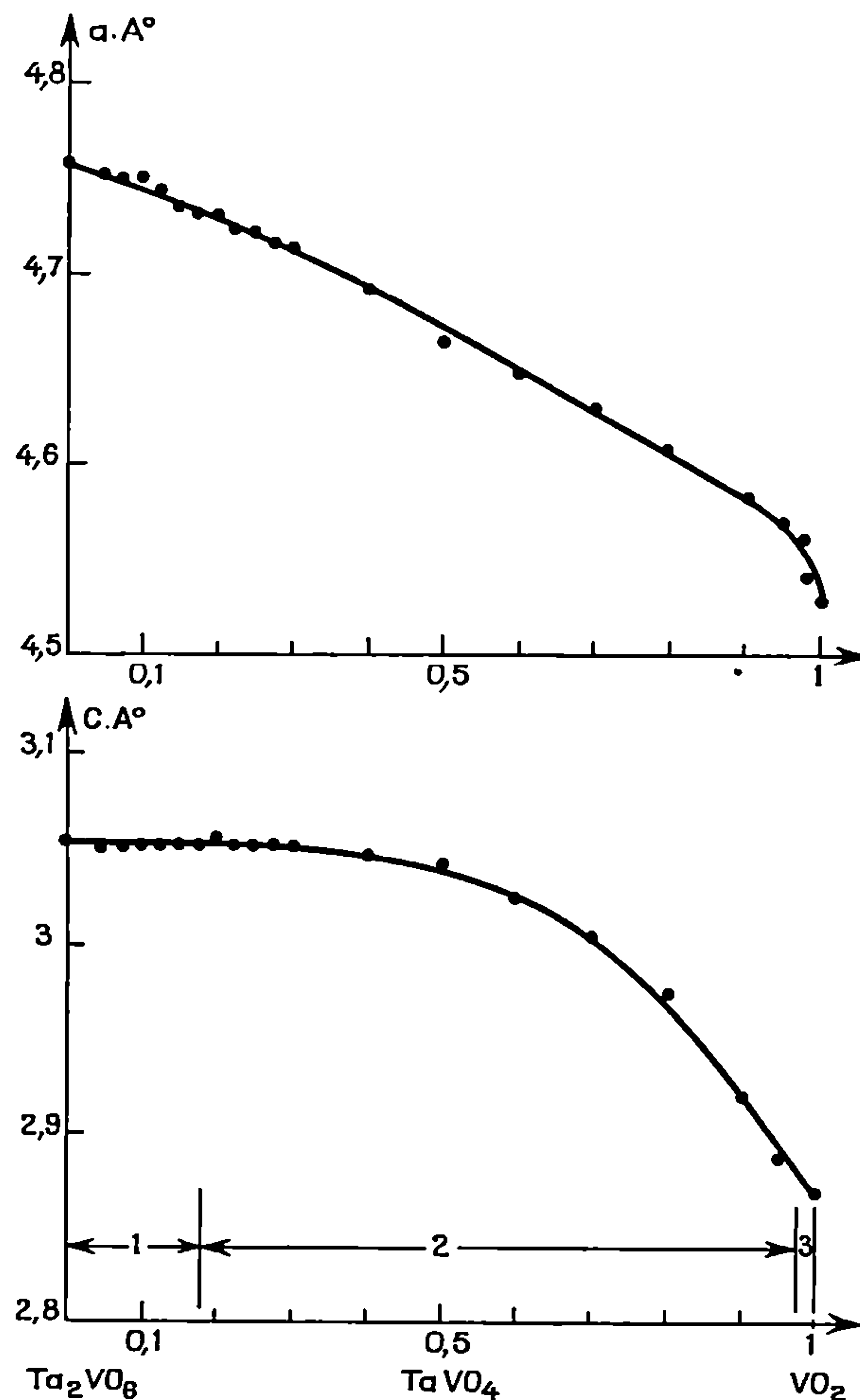
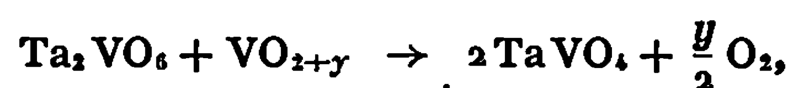


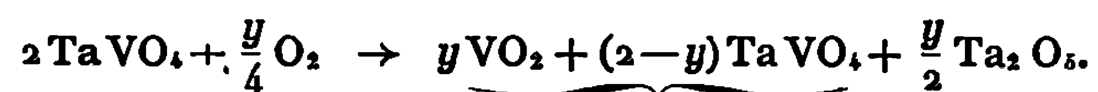
Fig. 1. — Variations paramétriques.

1. Domaine trirutile;
2. Domaine rutile quadratique;
3. Domaine rutile monoclinique.

$VO_{2+y'}$, excédentaire en oxygène, de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 dont la présence serait due au processus d'oxydation suivant :



$$Ta_2VO_6 + VO_{2+y} \rightarrow 2\,TaVO_4 + \frac{y}{2}\,O_2,$$



$$2\,TaVO_4 + \frac{y}{4}\,O_2 \rightarrow \underbrace{y\,VO_2 + (2-y)\,TaVO_4} + \frac{y}{2}\,Ta_2O_5.$$

Les oxydes VO_2 et $TaVO_4$ entrent en solution solide; les examens radiocristallographiques montrent que les paramètres de la maille rutile correspondent à un terme plus riche en VO_2 que le terme attendu et qu'il y a apparition de Ta_2O_5.

Les résultats cristallographiques qui vont être exposés ne concernent que des échantillons ne présentant à l'analyse par rayons X que les raies d'une seule phase exempte d'impuretés. Nos investigations nous amènent à considérer trois zones dans ce diagramme :

1° Pour les solutions solides riches en Ta_2VO_6, la structure est ordonnée. Comme le montre la figure 1, le paramètre a évolue régulièrement en fonction de x. Par contre, le paramètre c ($c/3$ sur la figure) est pratiquement invariable, tant que l'ordre qui s'établit précisément dans la direction de c

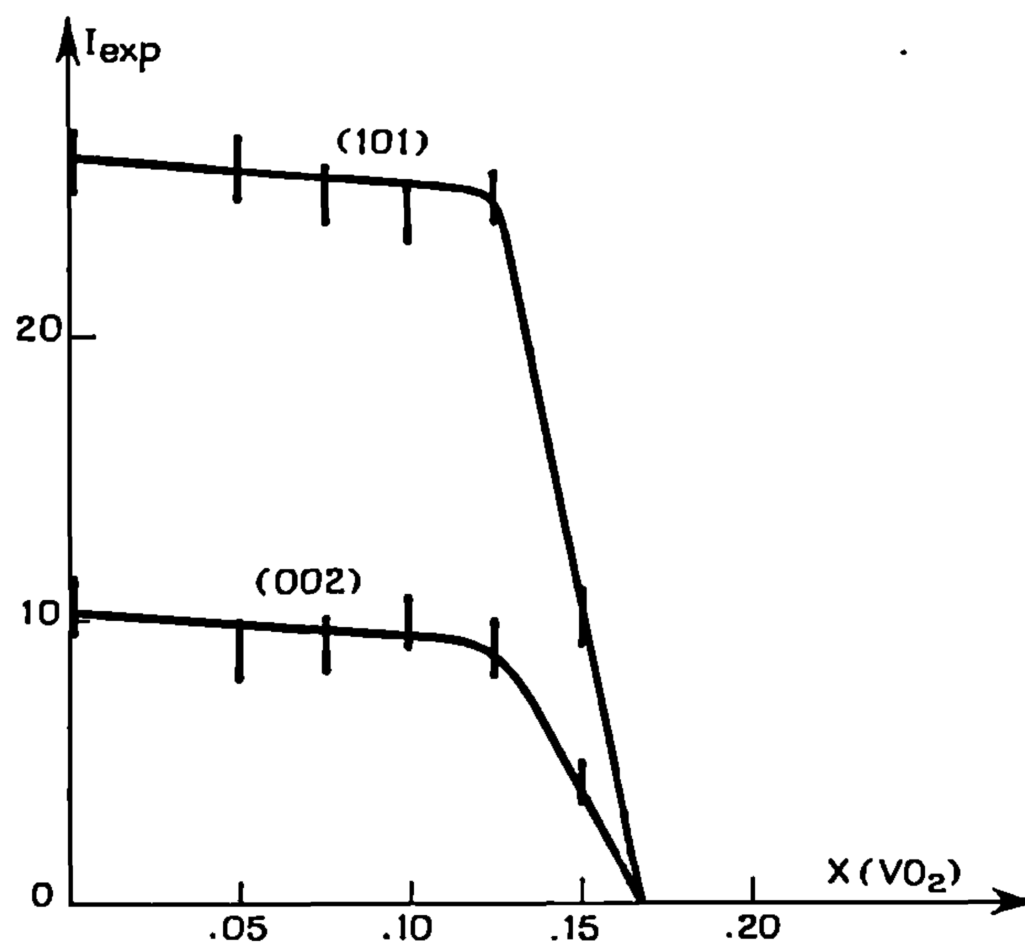


Fig. 2.

Variations de raies de surstructures en fonction de X.

subsiste. La figure 2 donne l'évolution des intensités expérimentales de deux raies de surstructure, les raies d'indice 002 et 101; cette figure met en évidence la disparition de l'ordre cristallographique tantale-vanadium pour $x \neq 0,17$.

2° A partir de $x = 0,17$ jusque $x = 0,97$, les termes de la solution solide sont de structure rutile simple quadratique et la figure 1 montre que les paramètres réticulaires a et c évoluent régulièrement. Pour $x = 0,5$, c'est bien $TaVO_4$ qui est présent comme le confirme la valeur des paramètres : $a = 4,667$, $c = 3,043$.

3° Au-delà de $x = 0,97$, à température ordinaire, les composés sont de structure monoclinique, de type VO_2. La température de transition qui est de 65°C pour VO_2, correspondant au passage monoclinique $\rightleftharpoons$ quadratique diminue quand x augmente.

En conclusion, cette étude montre que le passage de la structure trirutile de Ta_2VO_6 à la structure rutile monoclinique de VO_2 s'opère de façon conti-

nue. L'évolution du paramètre c des mailles rutile souligne le fait que les distances tantale-vanadium sont pratiquement constantes tant qu'un ordre subsiste : ordre à longue distance décelable grâce aux raies de diffraction X de surstructure jusqu'au taux $x = 0{,}17$ ou ordre à courte distance qui semble subsister jusqu'au terme $x = 0{,}40$, solution solide à partir de laquelle le paramètre c amorce une nette décroissance.

L'ordre cristallographique à longue distance disparaît brusquement entre $x = 0{,}15$ et $x = 0{,}20$ et non progressivement comme l'aurait fait supposer la substitution progressive de V^{II} par V^{III}. Turnock (7) a constaté le même phénomène brutal dans le système Ta-Fe-O.

Il est permis de penser que l'assemblage d'octaèdres d'oxygène alternativement unis par leur sommet ou une arête, assemblage caractéristique de la structure rutile, impose un squelette structural fixe, tant que la concentration en atomes V^{II} est suffisante. Cette concentration, tant qu'elle est supérieure à la concentration en ions V^{III}, impose l'ordre cristallographique à longue distance, et maintient constante la distance c. Lorsque la concentration en V^{III} est supérieure à celle de V^{II}, l'ordre disparaît et les distances Ta-V diminuent.

Les premiers résultats de l'étude magnétique actuellement entreprise, confirment ces diverses hypothèses.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) J. C. Bernier et P. Poix, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1164.
(2) J. C. Bernier et P. Poix, *Ann Chim.*, 3, 1968, p. 119.
(3) G. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, 1956, p. 623.
(4) T. Kawakubo, *J. Phys. Soc. Japan*, 20, 1965, p. 516.
(5) S. Minomura et H. Nagasaki, *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 1964, p. 131.
(6) H. Trarieux, J.-C. Bernier et A. Michel, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 183.
(7) A. C. Turnock, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1965, p. 258.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences, Bâtiment 420,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude à haute température du système zircone-sesquioxyde de néodyme.* Note (*) de M. **Alain Rouanet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système zircone-oxyde de néodyme a fait l'objet de différentes études [(1) à (4)]. Cependant le plus grand nombre des recherches précédentes ont été effectuées à la température ordinaire à partir de produits traités à différentes températures. Le diagramme de solidification établi pour le système ZrO_2-Nd_2O_3 au moyen de l'analyse thermique (*fig.* 1) est caractérisé par :

— un eutectique à 2115°C pour la composition 30 mol % ZrO_2-70 mol % Nd_2O_3;

— un infléchissement du liquidus au niveau du zirconate de néodyme.

L'eutectique est constitué de deux phases, l'une de structure cubique centrée de type Tl_2O_3 et de composition limite 40 mol % ZrO_2-60 mol % Nd_2O_3 (phase C_2), l'autre de structure cubique probablement centrée dont la teneur extrême en zircone est 20 mol % (phase X). Cette dernière est une solution de la zircone dans la variété X du sesquioxyde (5). L'examen de cette phase aux rayons X à haute température est rendu particulièrement difficile par la forte volatilisation sélective de Nd_2O_3 au-dessus de 2 000°C.

Tableau I.

Températures (t°C) d'apparition de la phase cubique X.

Résultats de l'analyse thermique et de la diffraction X à haute température.

(*a*) Analyse thermique [températures descendantes (°C)]

(*b*) Diffraction X à haute température [températures ascendantes (°C)].

Mol % Nd_2O_3.	60.	65.	70.	75.	80.	85.	90.	95.	97,5.	100.
(*a*)........	Pas d'effets thermiques observables				2150	2155	2170	2180	2180	2200

Mol % Nd_2O_3.	60. 65. 70.	75. 80. 85.	90.	95.	97,5.	100.
(*b*)........	Phase X non observée	Phase X observée au voisinage de la fusion de l'eutectique (2115°)	2100	2150	2200	2200

Son domaine d'homogénéité, de ce fait, n'a pu être observé. On a noté dans le tableau I les diverses observations effectuées sur l'existence et la température d'apparition de cette phase. Il semble que l'addition de zircone au

sesquioxyde favorise la formation de cette structure. Aux alentours de 2 060°C la phase cubique X se transforme selon un processus eutectoïde en une phase cubique C_2 précédemment citée et une phase hexagonale H, solution solide limite de ZrO_2 dans la variété H de Nd_2O_3 (composition de cette phase : 13 mol % ZrO_2-87 mol % Nd_2O_3). La transformation H → A entre phases hexagonales de haute et de basse température bien observée sur l'oxyde de néodyme pur ([6]) apparaît moins clairement sur les

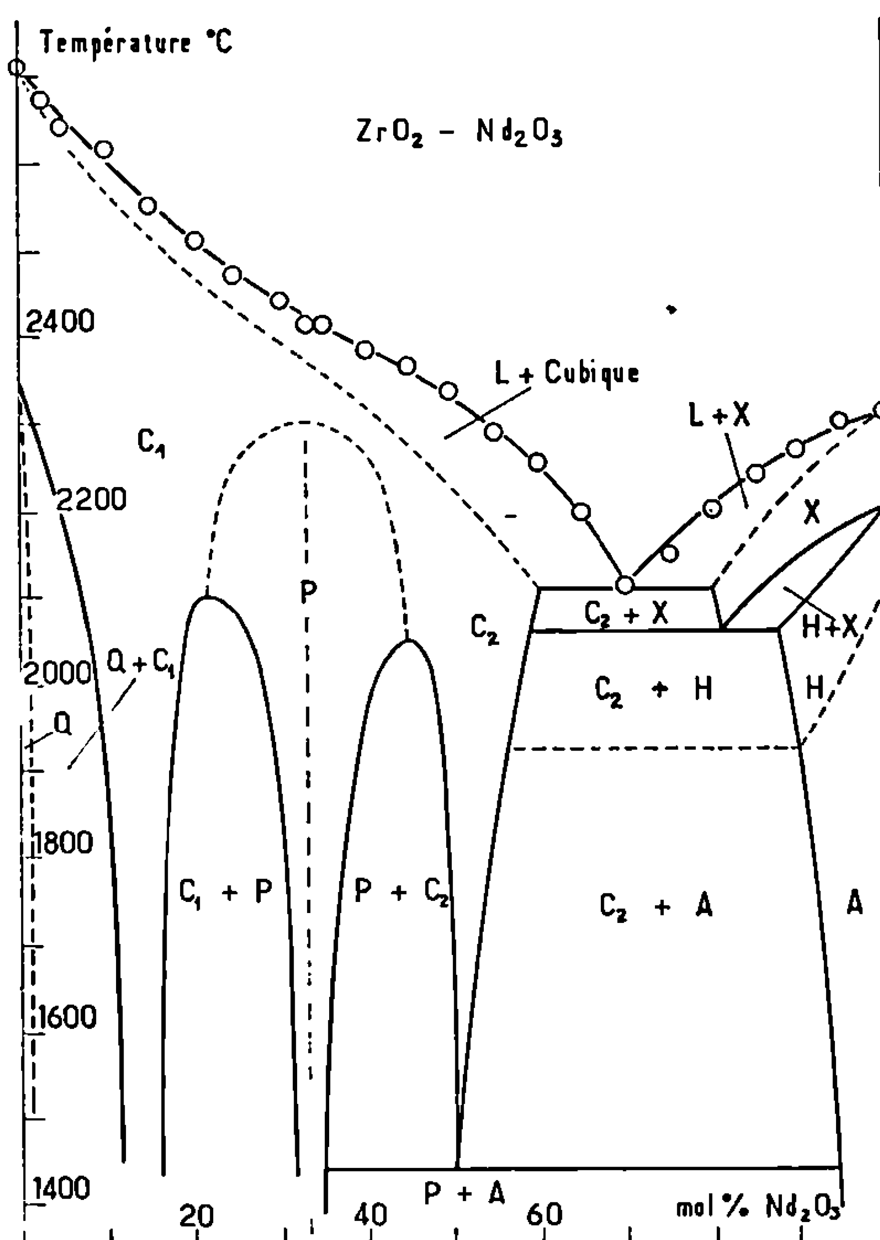


Fig. 1. — Diagramme de solidification
et diagramme de phases de haute température du système ZrO_2-Nd_2O_3.

solutions étudiées. En aucun cas l'existence simultanée des deux phases H et A n'a été mise en évidence. On a cependant déterminé l'étendue du domaine homogène de ces solutions dont les teneurs maximales en zircone s'élèvent à 5 et 10 mol % aux températures recpectives de 1 400 et 1 950°C.

La deuxième phase (C_2) de l'eutectique est une solution de la zircone dans la variété cubique (type Tl_2O_3) de l'oxyde de néodyme à basse température. L'oxyde de zirconium à cet égard, il en est de même pour l'ensemble des formes cubiques des oxydes de lanthanides, joue le rôle de stabilisateur. Lorsque la teneur en oxyde d'addition (ZrO_2) est suffisamment élevée, c'est le cas ici, la phase C_2 devient stable jusqu'au solidus. L'examen aux rayons X à haute température définit une transformation eutectoïde de

la phase C_2 pour la composition stœchiométrique $ZrO_2 . Nd_2O_3$ et à 1 440°C. La destruction de la variété C_2 donne naissance alors à une phase cubique pyrochlore et une phase hexagonale A. Par ailleurs, on a déterminé la dilatation thermique de la solution $ZrO_2 . Nd_2O_3$ dans son domaine de stabilité (*fig.* 2).

Le zirconate de néodyme examiné à la fois par analyse thermique et diffraction X à haute température ne semble pas conserver sa structure ordonnée (cubique pyrochlore) au-delà de 2 300°C. Toutefois l'inflexion du liquidus pour $Nd_2Zr_2O_7$ pourrait traduire l'existence jusqu'à la fusion d'une structure partiellement ordonnée. La dilatation thermique du zirco-

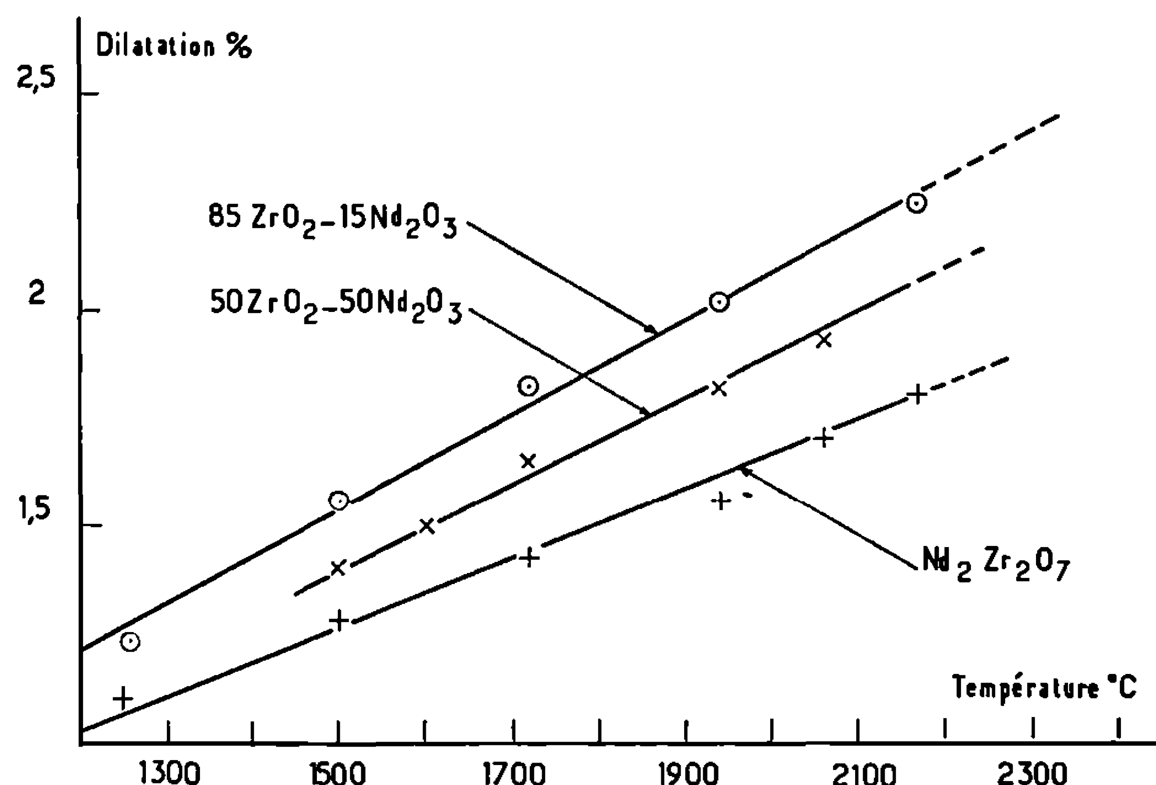


Fig. 2. — Dilatation thermique
des solutions 85 ZrO_2-15 Nd_2O_3, 50 ZrO_2-50 Nd_2O_3 et du composé $Nd_2Zr_2O_7$.

nate de néodyme est nettement moins élevée que celle des solutions solides de structure désordonnée. Le caractère non stœchiométrique du zirconate de néodyme est très prononcé au-dessus de 2 100°C. Les solutions de zircone ou de sesquioxyde dans le composé ont une structure évoluant d'une manière continue respectivement vers les formes cubiques type fluorine (C_1) et type Tl_2O_3 (C_2). A plus basse température les taux de solubilité en question diminuent ; il existe alors de part et d'autre du composé stœchiométrique deux domaines biphasés $P + C_1$ et $P + C_2$. Le retour à l'équilibre des phases P et C_1 du domaine biphasé à partir d'une solution préalablement fondue nécessite un recuit à 1 800°C. La phase cubique C_1, solution de l'oxyde de néodyme dans la zircone à haute température, est stable jusqu'au solidus. A 15 mol % d'oxyde d'addition la zircone est entièrement stabilisée. On donne la dilatation thermique de cette solution. Pour de plus faibles teneurs en oxyde de néodyme les solutions cubiques se transforment en phase quadratique Q. Le problème de la transformation réversible $Q \rightleftharpoons C_1$ au voisinage immédiat de la zircone n'est pas parfaite-

TABLEAU II.

Effets de la trempe sur les phases de haute température du système ZrO_2-Nd_2O_3.

(*a*) Phases à l'équilibre au voisinage de la fusion;
(*b*) Phases trempées à la fusion.
En zone hachurée : zircone non stabilisée.

Mol % Nd_2O_3	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.	80.	90.	100.
(*a*)			C_1 ←┼→ C_2			|	C_2+X	|	X	|
Mol % Nd_2O_3	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.	80.	90.	100.
(*b*)	(hachuré)	C_1 ←┼→	P		←┼→ C_2	|	C_2+A	|	A	|

TABLEAU III.

Variation des paramètres hexagonaux (produits trempés au point de fusion).

Mol % Nd_2O_3		80.	85.	90.	95.	97,5.	100.
ZrO_2-Nd_2O_3	a (Å)	3,801	3,811	3,819	3,823	3,825	3,828
	c (Å)	6,059	6,041	6,029	6,014	6,008	5,995
	c/a	1,594	1,585	1,579	1,573	1,571	1,566

ment résolu, il doit se ramener à celui de l'existence d'une variété cubique de l'oxyde de zirconium. Tous les produits examinés ont été par ailleurs trempés au point de fusion et analysés par diffraction X. Un parallèle est établi (tableau II) entre la nature et l'étendue des phases trempées et celles des phases en équilibre au voisinage du solidus. Il apparaît ainsi que la phase cubique X ne peut être trempée et qu'elle subit au cours d'un refroidissement brutal une transformation en une phase hexagonale A. Il existe alors une étroite correspondance entre les domaines homogènes de la phase cubique X de haute température et de la phase hexagonale A observée sur les produits trempés. Les variations paramétriques de cette dernière sont portées dans le tableau III.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) F. H. BROWN et P. DUWEZ, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, n° 3, 1955, p. 95-101.
(2) R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 56, 1956, p. 17-25.
(3) M. PEREZ Y JORBA, *Thèse* (*Annales de Chimie*, 7, n°s 7 et 8, 1962, p. 479-512).
(4) V. B. GLUCHKOVA, I. A. DAVTIAN et E. K. KELER, *Neorg. Mater.*, 1, n° 11, 1965, p. 1955.
(5) M. FOËX et J. P. TRAVERSE, *Rev. Hautes températures et Réfractaires*, 3, 1966, p. 429-453.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires,
Centre National
de la Recherche Scientifique,*
B.P. n° 5, 66-*Odeillo,
Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude préliminaire de la structure des composés* $La_2Ti_2O_7$ *et* $Nd_2Ti_2O_7$. Note (*) de

Mlle **Francine Queyroux**, MM. **Michel Huber** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés $La_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$ ont été préparés sous forme monocristalline par la méthode des flux. Ces cristaux sont maclés et de symétrie monoclinique ($P\,2_1/m$). Les paramètres de la maille sont déterminés. Le maclage est à l'origine de plusieurs particularités présentées par les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg.

Dans tous les systèmes formés par l'oxyde de titane TiO_2 avec les sesquioxydes de terres rares, apparaît un composé de formule $Ln_2Ti_2O_7$ [(1) à (4)]. Ces composés (Ln = Sm jusqu'à Lu compris) sont cubiques de type pyrochlore ($F\,d3m\,O_h^7$). Les composés $La_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$ sont isomorphes et de structure inconnue, certainement différente du pyrochlore. Nous nous proposons dans cette Note de donner une première description de la structure de ces deux composés.

Nous avons préparé des monocristaux de $La_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$ par la méthode des flux (fondant : PbO; vitesse de refroidissement : 2°/h entre 1 100 et 800°C). Les cristaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes, transparentes pour la plupart.

L'examen des clichés de cristal oscillant, de cristal tournant et de Weissenberg effectués par rotation de nos cristaux autour des deux directions perpendiculaires $\vec{a}$ et $\vec{b}$ définissant le plan des plaquettes, conduit aux conclusions suivantes :

1° Les monocristaux de $La_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$ préparés sont maclés suivant le plan (*ab*) et de symétrie monoclinique. Le maclage n'est pas décelable au microscope polarisant. Seul un examen minutieux des clichés de Weissenberg permet de le mettre en évidence.

2° Les éléments de symétrie caractéristiques de la structure des composés $La_2Ti_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$ sont :

— un axe binaire hélicoïdal (axe $\vec{b}$);
— un miroir perpendiculaire à cet axe.

Les règles d'extinction observées sont compatibles avec le groupe spatial $P\,2_1/m$ (hkl et $h0l$ sans condition, $0k0$, $k = 2n$).

Les paramètres déterminés, pour chacun de ces composés, à partir de diagrammes de poudre sont les suivants :

$$La_2Ti_2O_7 \begin{cases} a = 7,80 \pm 0,01 \text{ Å}, \\ b = 5,54 \pm 0,01 \text{ Å}, \\ c = 13,01 \pm 0,02 \text{ Å}, \\ \beta = 98^\circ 37' \pm 10', \\ V = 556 \text{ Å}^3. \end{cases} \qquad Nd_2Ti_2O_7 \begin{cases} a = 7,68 \pm 0,01 \text{ Å}, \\ b = 5,46 \pm 0,01 \text{ Å}, \\ c = 12,99 \pm 0,02 \text{ Å}, \\ \beta = 98^\circ 30' \pm 10', \\ V = 539 \text{ Å}^3. \end{cases}$$

Les densités observées conduisent à admettre quatre groupements $Ln_2Ti_2O_7$ dans la maille ($La_2Ti_2O_7$: $d_{obs} = 5,68$ mg/mm^3; $Nd_2Ti_2O_7$: $d_{obs} = 5,85$ mg/mm^3).

La structure de ces composés semble présenter des analogies formelles avec celle du composé $Ca_2Nb_2O_7$ étudié très récemment ([5]).

Le maclage de nos cristaux est à l'origine de plusieurs particularités présentées par les clichés de Weissenberg et de cristal tournant.

1° En plus du miroir perpendiculaire à l'axe binaire, on observe l'existence de deux autres plans de symétrie : l'un est le plan de macle, le second un plan perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$. L'ensemble de ces trois miroirs, normaux entre eux, confère un caractère pseudo-orthorhombique aux clichés de Weissenberg.

2° Quel que soit le cristal utilisé, les clichés de cristal tournant obtenus par rotation autour de $\vec{a}$ présentent un aspect inhabituel. Par rapport à la strate équatoriale, on observe :

— d'une part, pour les strates d'ordre pair, une symétrie des taches en position et en intensité. Celle-ci est forte ou moyenne;

— d'autre part, pour les strates d'ordre impair, qui sont peu intenses, une symétrie des taches en position et non en intensité.

Au cours de la rotation du cristal se produit vraisemblablement un phénomène d'occultation, d'effet négligeable ou au contraire appréciable, suivant que l'intensité du faisceau diffracté est forte ou faible. Ce phénomène est lié au caractère absorbant du cristal et à la disposition relative des deux individus de la macle.

3° La périodicité des taches hkl (h impair) est deux fois plus grande que celle des taches hkl (h pair). Cette particularité est due à la disposition relative des taches pour chacun des cristaux constituant la macle.

Nous nous proposons de poursuivre ce travail et d'essayer, en utilisant les intensités des taches correspondant à des plans cristallins communs pour les deux cristaux, de localiser les atomes métalliques. Compte tenu

des coordinations habituelles des ions La^{3+}, Nd^{3+} et Ti^{4+} il nous sera peut-être possible de situer les ions oxygène.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) R. S. Roth, *J. Res. N. B. S.*, 56, n° 1, 1956, p. 17.
(2) J. B. Mc Chesney et H. A. Sauer, *J. Amer. Cer. Soc.*, 45, 1962, p. 417.
(3) L. H. Brixner, *Inorg. Chem.*, 3, n° 7, 1964, p. 1065.
(4) F. Queyroux, A. Harari et R. Collongues, *Bull. Soc. franç. Céram.*, n° 72, 1966, p. 37.
(5) J. K. Brandon et H. D. Megaw, *Phil. Mag*, 21, n° 169, 1970, p. 189.

(*Laboratoire de Chimie appliquée de l'État solide,*
Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne*
et *Laboratoire de Chimie appliquée,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des sulfures d'uranium et des éléments alcalino-terreux.* Note (*) de MM. **Robert Brochu**, **Jean Padiou** et **Jacques Prigent**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés MU_2S_5 (M = Ca, Sr, Ba) ont été préparés, soit par action du sulfure de carbone sur les diuranates MU_2O_7, soit par réaction des monosulfures MS avec le sulfure $US_2\beta$ ou avec l'uranium et le soufre. Ils sont isostructuraux du sulfure U_3S_5 et cristallisent dans le système orthorhombique avec quatre motifs par maille. Les mesures magnétiques confirment que l'uranium y est au degré d'oxydation IV.

1. Préparations. — Les sulfures d'uranium et des éléments alcalino-terreux, de formule MU_2S_5 (M = Ca, Sr, Ba) ont été préparés selon deux méthodes :

1° Action du sulfure de carbone, en phase vapeur, sur les diuranates alcalino-terreux MU_2O_7 :



$$MU_2O_7 + 7\,CS_2 \rightarrow MU_2S_5 + 7\,COS + 2\,S.$$

La réaction est effectuée à 850° pendant 24 h pour une quantité de diuranate de l'ordre du gramme. Les résultats analytiques : U/M = 2,02 ± 0,05 ; S/M = 5,05 ± 0,05 conduisent bien à la formule MU_2S_5

2° Réactions à l'état solide :

— par chauffage du mélange : MS + 2 $US_2\beta$, à 1100°C pendant 48 h;

— par chauffage du mélange : MS + 2 U + 4 S, à 900°C pendant 48 h.

Ces mélanges stœchiométriques sont broyés et pastillés sous 200 kg/cm^2, en atmosphère d'argon sec. Les réactions s'effectuent en tube de silice scellé sous vide. Le sulfure $US_2\beta$ provient de la sulfuration de U_3O_8 par H_2S (1).

L'uranium en poudre est obtenu par décomposition de l'hydrure UH_3. Les composés MU_2S_5 se présentent sous forme de poudre noire, manipulable à l'air.

2. Étude radiocristallographique. — L'étroite ressemblance du diagramme de diffraction X du sulfure d'uranium U_3S_5 [(1), (2)] orthorhombique et de CaU_2S_5 nous a permis l'indexation du diagramme de ce composé puis, par analogie, celle de SrU_2S_5 et BaU_2S_5. L'isotypie de CaU_2S_5 et de U_3S_5 s'explique par le remplacement d'un ion U^{4+} par un ion Ca^{2+} de même rayon, très voisin de 0,99 Å. Pour SrU_2S_5 et BaU_2S_5 on observe une dilatation de la maille orthorhombique liée à l'augmentation des rayons des cations Sr^{2+} et Ba^{2+}, respectivement égaux à 1,13 et 1,35 Å. Les paramètres cristallins de ces composés, déterminés à ±0,02 Å près, sont les suivants :

	CaU_2S_5.	SrU_2S_5.	BaU_2S_5.
a	7,41	7,46	7,53
b	8,10	8,28	8,49
c	11,72	11,76	11,82

Les indexations ne montrent aucune condition d'extinction systématique, ce qui indique que le groupe d'espace est primitif.

Les densités déterminées par la méthode de poussée hydrostatique, dans le tétrachlorure de carbone, imposent quatre motifs par maille, comme pour U_3S_5 [(1), (2)].

	CaU_2S_5.	SrU_2S_5.	BaU_2S_5.
d_{calc}	6,39	6,62	6,80
d_{exp}	6,29 ± 0,05	6,57 ± 0,05	6,67 ± 0,05

3. Mesures magnétiques. — Les mesures de susceptibilité magnétique des composés MU_2S_5 et du sulfure U_3S_5 ont été effectuées de 86 à 295°K. Ces composés sont paramagnétiques et suivent la loi de Curie-Weiss : $\chi_u = C/(T + \Delta)$ (χ_u est la susceptibilité pour 1 ion-g d'uranium).

Les valeurs de Δ sont de l'ordre de 105°K pour les composés MU_2S_5; celles des moments magnétiques effectifs sont voisines de 3,40 μB. Pour le sulfure U_3S_5, nos résultats : $\Delta = 15$°K; $\mu_{eff} = 3,10$ μB, sont en accord avec ceux de Gronvold (2).

Les valeurs des moments effectifs des composés MU_2S_5 sont comprises entre la valeur 2,83 μB correspondant au moment de « spin seul » pour deux électrons célibataires et la valeur 3,84 μB pour l'ion U^{4+} avec la configuration $5f^2$, dans l'état fondamental $^3H_4$. Ces mesures confirment que, dans ces composés, l'uranium se trouve au degré d'oxydation IV.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) M. Picon et J. Flahaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 772.

(2) F. Gronvold, H. Haraldsen, T. Thurmann-Moe et T. Tufte, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 2117.

(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation de l'amidocarbonate de potassium par action de l'anhydride carbonique sur l'amidure de potassium dissous dans l'ammoniac. Préparation des sels dipotassique et tripotassique.* Note (*) de MM. **Pierre Vast** et **Yves Parent**, présentée par M. Georges Champetier.

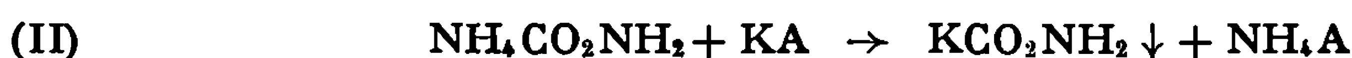
Les auteurs isolent l'amidocarbonate tripotassique, sel de l'acide amidocarbonique dont la troisième acidité n'est neutralisée que dans les milieux très basiques. Ils montrent que, dans le solvant ammoniac, ce composé est un intermédiaire dans la formation des sels di et monopotassique.

On connaît de nombreuses méthodes de préparation de l'amidocarbonate de potassium. Celles qui présentent le plus d'intérêt utilisent l'ammoniac liquide comme solvant. On peut alors dans tous les cas, considérer que l'amidocarbonate d'ammonium est le produit de base, pouvant s'obtenir directement au sein de l'ammoniac liquide par passage d'un courant de CO_2 anhydre,



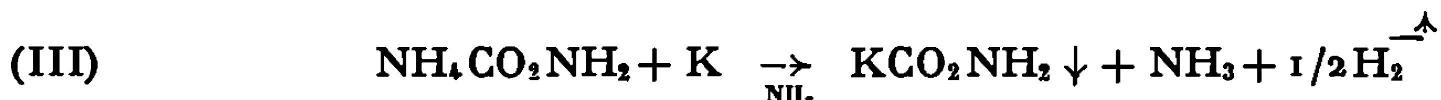
(I) $$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow NH_4CO_2NH_2 \downarrow$$

On peut accéder au sel de potassium, soit par réaction de double décomposition [1]



(II) $$NH_4CO_2NH_2 + KA \rightarrow KCO_2NH_2 \downarrow + NH_4A$$

soit par action sur le métal en solution [2]



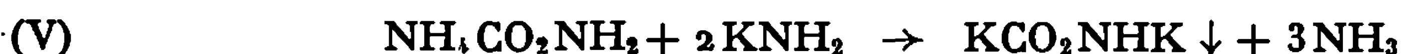
(III) $$NH_4CO_2NH_2 + K \xrightarrow[NH_3]{} KCO_2NH_2 \downarrow + NH_3 + 1/2\,H_2 \uparrow$$

soit par action sur l'amidure de potassium [3] suivant la réaction acide-base :



(IV) $$NH_4CO_2NH_2 + KNH_2 \rightarrow KCO_2NH_2 \downarrow + 2NH_3$$

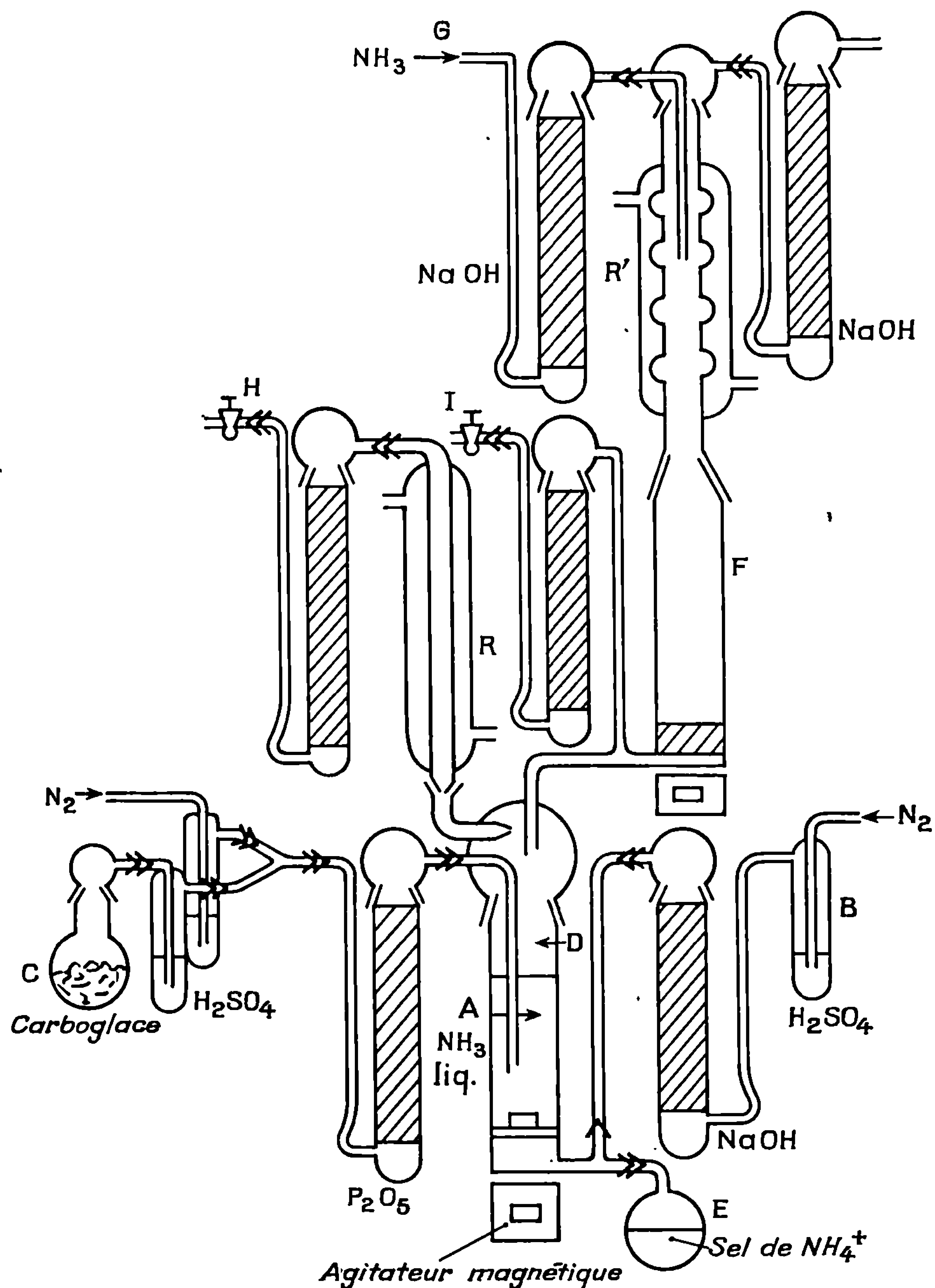
Nous avons étudié plus particulièrement cette dernière méthode de préparation. En effet, J. S. Blair [3] signale la possibilité d'obtenir le sel dipotassique KCO_2NKH par la réaction stœchiométrique



(V) $$NH_4CO_2NH_2 + 2KNH_2 \rightarrow KCO_2NHK \downarrow + 3NH_3$$

Mais on peut penser *a priori* que le sel tripotassique (KCO_2NK_2) est susceptible d'exister et nous avons essayé de le synthétiser. En effet, d'autres amides d'acides minéraux ont deux hydrogènes acides, en particulier nous pouvons citer la nitramide [4], et l'amidure de perchloryle [5] :

Dans un premier temps nous avons, en simplifiant la méthode de Blair, préparé le sel dipotassique par action directe de l'anhydride carbonique sur une solution d'amidure dans l'ammoniac liquide. Dans ce but, nous avons utilisé l'appareil représenté par la figure 1. Il comporte en parti-



culier deux réacteurs à pastille frittée, dont le fond plat permet une agitation magnétique. On introduit du potassium, en quantité connue dans le tube supérieur F en présence de fer (catalyseur). On envoie alors par G un courant d'ammoniac desséché, le réfrigérant R' étant maintenu à — 60°. On condense environ 100 cm^3 d'ammoniac sur le potassium; la solution est maintenue au-dessus de la pastille frittée de F par une surpression d'azote exercée par B et D.

Lorsque tout le potassium est transformé en amidure, on amène la solution par filtration de F en A en agissant sur les robinets H et I. Cette solution est exempte de potasse.

A ce moment, on introduit par D, CO_2 dilué en quantité calculée [6]. A la fin de la manipulation, on lave plusieurs fois le précipité avec l'ammoniac liquide.

Nous avons noté au cours de ces manipulations un changement de couleur du précipité pendant le passage de l'anhydride carbonique. De brun verdâtre au début, il devient gris blanchâtre à la fin de la réaction.

Si au cours d'une manipulation, l'addition du CO_2 est arrêtée lorsque la proportion 1 CO_2 pour 5 KNH_2 est atteinte, le solide obtenu après filtration et lavage rapide avec très peu d'ammoniac correspond à l'analyse, à KCO_2NK_2 avec un peu de KCO_2NHK. L'étude des spectres infrarouges et des diagrammes de poudre R. X. montre que l'on a un composé différent des sels KCO_2NH_2 et KCO_2NHK; il en est de même pour les courbes de décomposition thermique. On ne peut donc considérer le sel tripotassique comme un mélange de sel dipotassique et d'amidure. D'ailleurs tous les essais pour mettre en évidence KNH_2 dans le solide ont été infructueux.

La réaction chimique peut s'expliquer ainsi. Dans un premier temps, l'anhydride carbonique réagit avec l'ammoniac pour donner le sel d'ammonium (I). Celui-ci réagit aussitôt avec la solution d'amidure concentré pour donner :



(VI) $$NH_4CO_2NH_2 + 3\,KNH_2 \rightarrow KCO_2NK_2 + 4\,NH_3$$

Puis au fur et à mesure que la concentration en amidure diminue, le pH(pNH_4^+) diminue, on obtient un sel plus acide :



(VII) $$KCO_2NK_2 + 1/2\,NH_4CO_2NH_2 \rightarrow 3/2\,KCO_2NHK + 1/2\,NH_3$$

puis



(VIII) $$KCO_2NHK + NH_4CO_2NH_2 \rightarrow 2\,KCO_2NH_2 + NH_3$$

Cela revient à considérer NH_2CO_2H comme un triacide, dont la dernière acidité est très faible.

Nous n'avons pas été en mesure, à ce jour, de vérifier cette hypothèse par mesures électrochimiques. Néanmoins nous avons voulu confirmer ces résultats par réactions chimiques. Le sel tripotassique est décomposé en sel dipotassique par plusieurs lavages par l'ammoniac pur.

Par ailleurs, si on mélange dans l'ammoniac liquide sous forte agitation pendant plusieurs heures, les sels tripotassique, dipotassique et d'ammonium suivant les proportions des réactions (VII) et (VIII), on vérifie celles-ci.

Nous avons par la même méthode montré que les réactions suivantes ont lieu :



(IX) $$KCO_2NK_2 + 2\,NH_4CO_2NH_2 \rightarrow 3\,KCO_2NH_2 + 2\,NH_3$$



(X) $$KCO_2NK_2 + KCO_2NH_2 \rightarrow 2\,KCO_2NHK$$

L'existence du sel tripotassique dans le solvant NH_3 montre que la neutralisation de l'acide amidocarbonique hypothétique porte sur trois acidités.

La neutralisation de la troisième, très faible, ne peut se faire qu'à des pH(pNH_4^+) très élevés et le sel correspondant, stable seulement en milieu très basique est détruit par le solvant pur.

(*) Séance du 9 février 1970.

([1]) M. A. Bernard, *Ann. Chimie*, 6, 1961, p. 81.
([2]) Bengade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 31, 1904, p. 565.
([3]) J. S. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 92.
([4]) Thiele et Lachmann, *Liebigs. Ann.*, 288, 1895, p. 298.
([5]) H. C. Mandell, G. Barth et Wehrenalp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 1959, p. 90.
([6]) P. Vast, Y. Parent, P. Bernard et J. Heubel, *Revue de Chimie minérale* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie minérale* IC.8,
Faculté des Sciences de Lille,
B.P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractérisation d'une variété hexagonale des métallates* K_2MoO_4 *et* K_2WO_4. Note (*) de MM. **Henri Kessler, André Hatterer** et **Clovis Ringenbach**, présentée par M. Georges Champetier.

Les métallates K_2MoO_4 et K_2WO_4 en poudre sont étudiés par analyse thermique différentielle entre 20 et 700°C et par diffraction des rayons X de 20 à 550°C. On met ainsi en évidence une forme hexagonale « haute température » isotype de la variété hexagonale de K_2CrO_4. A 500 ± 15°C les paramètres sont pour K_2MoO_4 : $a = 6{,}26 \pm 0{,}02$ Å; $c = 7{,}89 \pm 0{,}02$ Å et pour K_2WO_4 : $a = 6{,}30 \pm 0{,}02$ Å; $c = 7{,}92 \pm 0{,}02$ Å.

Des travaux antérieurs [(1), (2)] nous ont amenés à reprendre l'étude du polymorphisme des métallates K_2MeO_4 (Me = Mo, W) par diffraction des rayons X.

La structure cristalline de leur variété monoclinique stable à température ordinaire, n'a été décrite que récemment [(3), (4)]. Le groupe spatial est C $2/m$ avec les paramètres :

	a.	*b.*	*c.*	β.	Réf.
K_2MoO_4	12,348 Å	6,081 Å	7,538 Å	115,74°	(3)
K_2WO_4	12,47	6,17	7,39	113,0	(3)
	12,39	6,105	7,560	115,96	(4)

Nous avons préparé les métallates K_2MeO_4 (Me = Mo, W) à partir d'un mélange stœchiométrique des trioxydes (produits Merck : MoO_3 pour analyse; WO_3 à 99 % de pureté, séchés à 150°C) et de carbonate de potassium (produit Merck pour analyse, déshydraté à 400°C). Ce mélange est chauffé en creuset de platine à 850°C pendant 2 h avec retour à la température ambiante en 1 h environ.

Les produits de réaction, hygroscopiques, sont broyés, conservés et étudiés sous atmosphère sèche.

Par analyse thermique différentielle (entre 20 et 700°C, montée en température de 9°/mn), on observe des effets endothermiques à 345 et 450°C pour K_2MoO_4, à 375-405 et 460°C pour K_2WO_4. Les valeurs signalées par d'autres auteurs sont données ci-dessous :

K_2MoO_4 :

chauffage : 148 à 327°C [(6), (7), (11), (12)], 439 à 462°C [(6), (7), (12)], 480°C [(7), (12)];

refroidissement : 200 à 323°C [(5), (9) à (11)], 439 à 458°C [(9) à (11)], 475 à 480°C [(9), (10)].

K_2WO_4 :

chauffage : 347 à 388°C [(6) à (8), (12)], 455°C (12), 600°C (6);

refroidissement : 200 à 370°C [(5), (9), (10)], 575°C (6).

Cette dispersion des températures de transition peut s'expliquer par la présence d'impuretés diverses et les lois de chauffe adoptées (vitesse et sens), ainsi que les caractéristiques des appareillages.

L'étude radiocristallographique ([13]) de l'évolution thermique des deux métallates est faite sous atmosphère d'azote, à l'aide d'un dispositif chauffant analogue à celui décrit par G. Jehl ([14]). Le chauffage dans l'intervalle 20-550°C est effectué par paliers suffisamment longs pour permettre l'enregistrement de spectres de diffraction reproductibles, pour un angle 2θ de Bragg allant de 10 à 65°. Les pics du platine, support d'échantillon, servent d'étalonnage.

Les spectres obtenus à température ordinaire sont en bon accord avec ceux qui sont habituellement reportés [([3]), ([15]), ([10])].

A température croissante, une nouvelle phase est déjà présente à 360 ± 10°C pour le molybdate, et 430 ± 15°C pour le tungstate.

Les spectres obtenus à 500°C indiquent une isotypie entre K_2MoO_4, K_2WO_4 et les formes « haute température » hexagonales de K_2SO_4, Tl_2SO_4 ([17]), Rb_2SO_4 ([18]), Cs_2SO_4 ([19]) de groupe spatial $D^3_{3d}\,P\overline{3}m1$ proposé par Pannetier et coll. ([17]). La forme « haute température » β hexagonale de K_2CrO_4 ([20]) possède également cette structure.

A 500 ± 15°C, les paramètres de la forme hexagonale de K_2MoO_4 et K_2WO_4 sont :

	a.	*c*.
K_2MoO_4	6,26 ± 0,02 Å	7,89 ± 0,02 Å
K_2WO_4	6,30 ± 0,02	7,92 ± 0,02

Le dépouillement des radiocristallogrammes est donné dans le tableau.

K_2MoO_4.
T = 500 ± 15°C; CuK_α.
$a = 6{,}26 \pm 0{,}02$ Å; $c = 7{,}89 \pm 0{,}02$ Å.

$I_{rel.}$	*h k.l.*	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$
11.....	1 0.0	5,38	5,42
100.....	1 0.1	4,44	4,47
21.....	0 0.2	3,93	3,94
48.....	1 0.2	3,173	3,190
70.....	1 1.0	3,120	3,130
20.....	2 0.0	2,710	2,711
12.....	1 1.2	2,453	2,452
10.....	1 0.3	2,362	2,366
43.....	2 0.2	2,236	2,234
13.....	2 1.1	1,985	1,983
30.....	2 1.2	1,816	1,818
17.....	1 1.4	1,677	1,669
7.....	3 0.2	1,649	1,643
4.....	2 1.3	1,621	1,616
11.....	2 0.4	1,594	1,595
15.....	0 0.5	1,571	1,578
21.....	3 1.1	1,483	1,477

K_2WO_4.
T = 500 ± 15°C; CuK_α.
$a = 6{,}30 \pm 0{,}02$ Å; $c = 7{,}92 \pm 0{,}02$ Å.

$I_{rel.}$	*h k.l.*	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$
40.....	1 0.0	5,42	5,46
100.....	1 0.1	4,50	4,49
36.....	0 0.2	3,95	3,96
40.....	1 0.2	3,195	3,20
55.....	1 1.0	3,136	3,151
8.....	2 0.0	2,720	2,728
17.....	2 0.1	2,576	2,58
37.....	1 1.2	2,459	2,465
16.....	1 0.3	2,372	2,377
52.....	2 0.2	2,244	2,245
39.....	2 1.1	1,994	1,996
8.....	2 0.3	1,897	1,897
16.....	2 1.2	1,829	1,829
16.....	3 0.0	1,819	1,819
8.....	1 1.4	1,678	1,676
8.....	3 0.2	1,656	1,653
8.....	2 1.3	1,627	1,625
17.....	0 0.5	1,581	1,584
7.....	3 1.1	1,489	1,487

Les valeurs d_{obs} sont légèrement différentes de celles observées antérieurement avec une chambre photographique, sur des produits obtenus dans d'autres conditions ([1]).

La phase hexagonale ci-dessus pourrait être le résultat de deux transformations de la structure monoclinique; la première importante à 350-400°C, suivie d'un léger réarrangement à 450°C environ.

Nous avons vérifié la réversibilité de la transformation : forme monoclinique ⇌ forme hexagonale en suivant la disparition rapide du pic (10.1) pendant le retour à la température ambiante.

La stabilisation de la forme hexagonale de K_2MoO_4 et K_2WO_4 que nous avons antérieurement observée après action de la vapeur de potassium dans des conditions ménagées ([1]), est donc probablement due à une légère non stœchiométrie. Celle-ci résulte sans doute d'un excès de potassium plutôt que d'un défaut d'oxygène. En effet, le chauffage de K_2MoO_4 à 600°C (température de stabilité de la forme hexagonale) sous 10^{-4} Torr pendant 4 jours, suivi d'un retour brutal à la température ordinaire, ne conduit qu'à la variété « température ordinaire », monoclinique.

Nous nous proposons de compléter cette étude en précisant les températures de transition et les formes intermédiaires. D'autre part, nous poursuivons ces recherches sur la stabilisation de formes « haute température » de divers métallates isomorphes, par une non stœchiométrie avec excès cationique.

(*) Séance du 16 février 1970.

([1]) A. Hatterer, H. Kessler et C. Ringenbach, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 289.

([2]) B. Belbeoch et J. C. Boisvineau, Travaux non publiés.

([3]) B. M. Gatehouse et P. Leverett, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 849.

([4]) A. S. Koster, F. X. N. M. Kools et G. D. Rieck, *Acta Cryst.*, sect. B, 25, n° 9, 1969, p. 1704.

([5]) K. Huttner et G. Tammann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 43, 1905, p. 225.

([6]) M. Amadori, *Atti Linc.*, 22, I, 1913, p. 454 et 23, I, 1914, p. 800.

([7]) H. S. Van Klooster, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 85, 1914, p. 62.

([8]) J. A. M. Van Liempt, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 122, 1922, p. 179 et 143, 1925, p. 288.

([9]) F. Hoermann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 177, 1929, p. 145.

([10]) O. Smitz-Dumont et A. Weeg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 265, 1951, p. 139.

([11]) H. Isozaki et T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39, 1966, p. 2307.

([12]) P. Caillet, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Rennes, 1967.

([13]) Effectué sur diffractomètre « Philips » dans le Laboratoire de Chimie minérale générale E. S. C. M.

([14]) G. Jehl, *Thèse Doctorat de Spécialité*, Strasbourg, 1961.

([15]) Gelsing, Stein et Stevels, *Rec. Trav. Chim.*, 84, 1965, p. 1452.

([16]) *X Ray Powder data file* publié par « The American Society for Testing Materials », Philadelphia, U. S. A.

([17]) G. Pannetier et M. Gaultier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 188 et 1069.

([18]) G. Pannetier, D. Tabrizi et M. Gaultier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1273.

([19]) D. Tabrizi, M. Gaultier et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 935.

([20]) C. W. F. T. Pistorius, *Z. Phys. Chem.*, 35, 1962, p. 109.

(*Laboratoire C. M. A.-E. R. A./C. N. R. S.* 117
École Supérieure de Chimie,
3, *rue Alfred-Werner,*
68-*Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques résultats sur la cristallochimie comparée des schœnites sulfates et fluoroberyllates* $Rb_2M^{II}(AB_4)_2.6H_2O$ *avec* M^{II} = Co, Ni *ou* Zn. Note (*) de MM. **William Granier, Louis Cot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les valeurs précises des constantes de maille sont données pour les six schoenites. La thermolyse comparée de ces composés est présentée. Les résultats cristallographiques sont en bon accord avec ceux de la thermolyse.

Les conditions d'obtention des sels doubles type « schoenite » pour lesquels $AB_4 = SO_4$, découlent de l'étude des systèmes ternaires de solubilité étudiés par différents auteurs [(1), (2)]. La méthode de préparation des composés où $AB_4 = BeF_4$ consiste à dissoudre, en milieu aqueux, des quantités équimoléculaires de fluorobéryllate de rubidium et de fluorobéryllate de cobalt, nickel ou zinc hexahydraté dont les synthèses ont déjà été signalées (3). La cristallisation se fait à 25°C, soit par évaporation de la solution, soit par précipitation alcoolique.

Les dosages effectués sur chacun des sels doubles hexahydratés ainsi préparés, montrent qu'ils sont d'une très grande pureté.

Nos connaissances sur ces composés sont peu nombreuses. Par examen radiocristallographique, nous avons déterminé les constantes de réseau des hexahydrates puis étudié leur comportement thermique.

1. Étude cristallographique. — Dans le tableau I sont indiqués les paramètres (a, b, c et β) et le volume (V_x) de maille ainsi que la masse volumique (d_x) pour chacun de ces composés. Le nombre de motifs par maille est Z = 2. Les extinctions systématiques correspondent à celle du système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1/c$. Les paramètres ainsi calculés conduisent à une concordance de l'ordre du centième de degré entre valeurs observées et calculées pour les angles de diffraction.

Tableau I.

Caractéristiques cristallographiques de $Rb_2M^{II}(AB_4)_2.6H_2O$.

M^{II}	Co.		Ni.		Zn.	
AB_4	SO_4^{2-}.	BeF_4^{2-}.	SO_4^{2-}.	BeF_4^{2-}.	SO_4^{2-}.	BeF_4^{2-}.
a ± 0,002 Å	6,240	6,207	6,229	6,189	6,240	6,202
b ± 0,001 Å	12,453	12,308	12,421	12,299	12,448	12,321
c ± 0,004 Å	9,19	9,181	9,136	9,115	9,186	9,149
β ± 0,07°	105,99	105,37	106,02	105,50	105,92	105,22
V_x ± 0,5 Å^3	686,5	676,9	679,5	668,5	686,4	674,6
d_x ± 0,003 g/cm^3	2,564	2,492	2,589	2,524	2,597	2,534

Nos observations sont les suivantes :

— par substitution des ions BeF_4^{2-} aux ions SO_4^{2-}, le volume des schoenites diminue;

— le volume de maille est le plus petit quand $M^{II} = Ni$, aussi bien pour les schoenites sulfates que fluorobéryllates.

2. Comportement thermique. — Les essais de thermolyse ont été réalisés en atmosphère contrôlée avec une montée de température de 10°C/h, en contrôlant les phases solides par diffraction X. L'analyse thermique différentielle nous a permis de préciser les phénomènes intervenant lorsqu'il n'y avait aucune variation pondérale et de déterminer, pour les nouvelles phases, leur domaine d'existence thermique.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux II et III.

Tableau II.

Thermolyse de $Rb_2M^{II}(SO_4)_2.6H_2O$.

$Rb_2Co(SO_4)_2.6H_2O$	$Rb_2Ni(SO_4)_2.6H_2O$	$Rb_2Zn(SO_4)_2.6H_2O$
↓ 95°C	↓ 108°C	↓ 80°C
$Rb_2Co(SO_4)_2$ (amorphe)	$Rb_2Ni(SO_4)_2$ (amorphe)	$Rb_2Zn(SO_4)_2$ (I)
↓ 300°C	↓ 400°C	↓ 400°C
$Rb_2Co_2(SO_4)_3 + Rb_2SO_4$	$Rb_2Ni_2(SO_4)_3 + Rb_2SO_4$	$Rb_2Zn(SO_4)_2$ (II)
↓	↓	↓
Fusion du mélange à 520°C	Fusion du mélange à 560°C	Fusion à 560°C

Tableau III.

Thermolyse de $Rb_2M^{II}(BeF_4)_2.6H_2O$.

$Rb_2Co(BeF_4)_2.6H_2O$	$Rb_2Ni(BeF_4)_2.6H_2O$	$Rb_2Zn(BeF_4)_2.6H_2O$
↓ 100°C	↓ 120°C	↓ 90°C
$Rb_2Co(BeF_4)_2$ (amorphe)	$Rb_2Ni(BeF_4)_2$ (amorphe)	$Rb_2Zn(BeF_4)_2$ (amorphe)
↓ 300°C	↓ 320°C	↓ 270°C
$Rb_2Co_2(BeF_4)_3 + Rb_2BeF_4$	$Rb_2Ni_2(BeF_4)_3 + Rb_2BeF_4$	$Rb_2Zn_2(BeF_4)_3 + Rb_2BeF_4$
↓ 470°C	↓ 350°C	↓ 300°C
$CoF_2 + BeF_2 + Rb\ BeF_3 + Rb_2BeF_4$	$NiF_2 + BeF_2 + Rb\ BeF_3 + Rb_2BeF_4$	$ZnF_2 + BeF_2 + Rb\ BeF_3 + Rb_2BeF_4$

Nos observations sont les suivantes :

— la température de début de déshydratation des schoenites « fluorobéryllates » est supérieure à celle des schoenites « sulfates »;

— pour un même anion tétraédrique, la température de début de déshydratation est plus élevée quand $M^{II} = Ni^{2+}$;

— au cours de la dégradation thermique, la phase correspondant au sel double anhydre est amorphe et conduit facilement à la formation de la langbéinite [sel double de formule $M_2^I M_2^{II}(AB_4)_3$], sauf pour le composé

$Rb_2Zn(SO_4)_2$, qui présente deux formes allotropiques bien cristallisées et un point de fusion congruent à 560°C;

— la composition du résidu de pyrolyse des schoenites fluorobéryllates montre la fragilité thermique des ions BeF_4^{2-} comparés à SO_4^{2-}.

3. Conclusion. — De l'ensemble des résultats cristallographiques et thermiques, quelques considérations se dégagent :

a. Pour les schoenites sulfates aussi bien que fluoroberyllates, la structure est caractérisée par un empilement de tétraèdres AB_4^{2-} et d'octaèdres $M^{II}(OH_2)_6$; les ions M^I s'intercalent entre ces groupements. Les deux ensembles (tétraèdres et octaèdres) sont reliés par liaisons $O_{(SO_4)} \ldots H—O_{(H_2O)}$ (cas des sulfates) ou par liaison $F_{(BeF_4)} \ldots H—O_{(H_2O)}$ (cas des fluorobéryllates).

C'est la différence d'énergie existant entre ces deux types de liaison qui semble responsable des deux phénomènes constatés :

— légère contraction de la maille quand on substitue BeF_4^{2-} à SO_4^{2-} : les liaisons F...H—O sont plus courtes que les liaisons O...H—O;

— température de début de déshydratation plus élevées pour les schoenites fluorobéryllates que pour les schoenites sulfates : les liaisons F...H—O sont plus énergétiques que les liaisons O...H—O.

Ces remarques sont en excellent accord avec les résultats de S. Aléonard (4) pour les longueurs de liaisons F...H—O.

b. Dans l'un et l'autre des cas, l'énergie de liaison $Ni—O_{H_2O}$ est la plus forte :

— la maille est la plus petite quand $M^{II} = Ni$;

— la température de début de déshydratation est alors la plus élevée.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) Benrath, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 208, 1932, p. 169.
(2) Vermander, *Pharmaceutisch Weekblad*, 55, 1918, p. 1131.
(3) Tedenac, Granier, Norbert et Cot, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1368.
(4) Crouzet et Aleonard, *Mat. Research. Bull.*, 4, 1969, p. 297.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle phase oxyfluorée de type grenat : $Gd_3Fe_5O_{12-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0{,}60$).* Note (*) de MM. **Josik Portier, Bernard Tanguy**, Mlle **Antoinette Morell**, MM. **René Pauthenet, Roger Olazcuaga** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Le grenat oxyfluoré de gadolinium $Gd_3Fe^{III}_{5-x}Fe^{II}_xO_{12-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0{,}60$) dérive du composé oxygéné $Gd_3Fe_5O_{12}$ par substitution partielle d'ions O^{2-} par des ions F^-. La neutralité électrique est assurée par le remplacement partiel des ions Fe^{3+} par des ions Fe^{2+}. L'aimantation a été mesurée en fonction du champ magnétique entre 4,2 et 600 K.

Dans le cadre d'une étude générale consacrée au remplacement de l'oxygène par le fluor dans les types structuraux les plus importants, nous avons entrepris la préparation de ferrites oxyfluorés de structure grenat. L'existence de grenats oxyfluorés est connue depuis les travaux de Robbins, Lerner et Banks ([1]) sur les grenats d'yttrium-aluminium (ou gallium) et ceux d'Ichinose et Kurihara ([2]) relatifs à un grenat $Ca_xY_{3-x}Fe_5O_{12-x}F_x$. Plus récemment Francillon, Loriers et Villers ([3]) ont étudié les phases $Ca_xLn_{3-x}Fe_5O_{12-x}F_x$ dans lesquelles Ln = Sm, Gd, Dy, Er, Yb. Dans tous ces grenats la compensation de la charge cationique due à la substitution de l'oxygène par le fluor se fait par remplacement d'une quantité correspondante d'ions trivalents par des ions divalents. L'intérêt de la présente Note réside dans le fait que pour la première fois dans un ferrite de type grenat la compensation ne porte pas sur l'ion yttrium ou lanthanide, mais résulte de la substitution d'une partie du fer trivalent dans les sites octaédriques ou tétraédriques : ces ions Fe^{3+} sont remplacés par des ions Fe^{2+}. Cette étude réalisée dans le cas du grenat de gadolinium conduit donc à la formule $Gd_3Fe^{III}_{5-x}Fe^{II}_xO_{12-x}F_x$ [([4]), ([5])].

Préparation et étude cristallographique. — Les divers échantillons sont obtenus par broyage intime d'un mélange stœchiométrique d'oxyde de gadolinium Gd_2O_3, d'oxyde ferrique Fe_2O_3, de fluorure ferrique FeF_3 et de magnétite Fe_3O_4; ces mélanges, placés sous atmosphère d'argon en tubes scellés de platine, sont portés pendant 48 h à 1 100°C, puis trempés.

L'étude radiocristallographique montre que la phase grenat apparaît seule pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,60. Les substitutions entraînent une légère variation du paramètre de la maille cristalline :

x......	0.	0,25.	0,40.	0,50.	0,60.
a(Å)..........	12,473	12,462	12,452	12,450	12,441

Le volume de la maille diminue malgré le remplacement d'un ion trivalent par un ion divalent de rayon supérieur. Une telle évolution a déjà

été observée par Ichinose et Kurihara ([2]) dans le cas de $Ca_xY_{3-x}Fe_5O_{12-x}F_x$ bien que le calcium possède un rayon ionique supérieur à celui de l'yttrium.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE. — Le moment magnétique M a été mesuré entre 4,2 et 600 K en fonction d'un champ H, qui varie de 0 à 24 000 Oe; il s'exprime par la relation

$$M = M_S + \chi_m H$$

qui dénote la superposition d'un terme M_S correspondant à une aimantation spontanée et d'un terme proportionnel à la susceptibilité molaire χ_m.

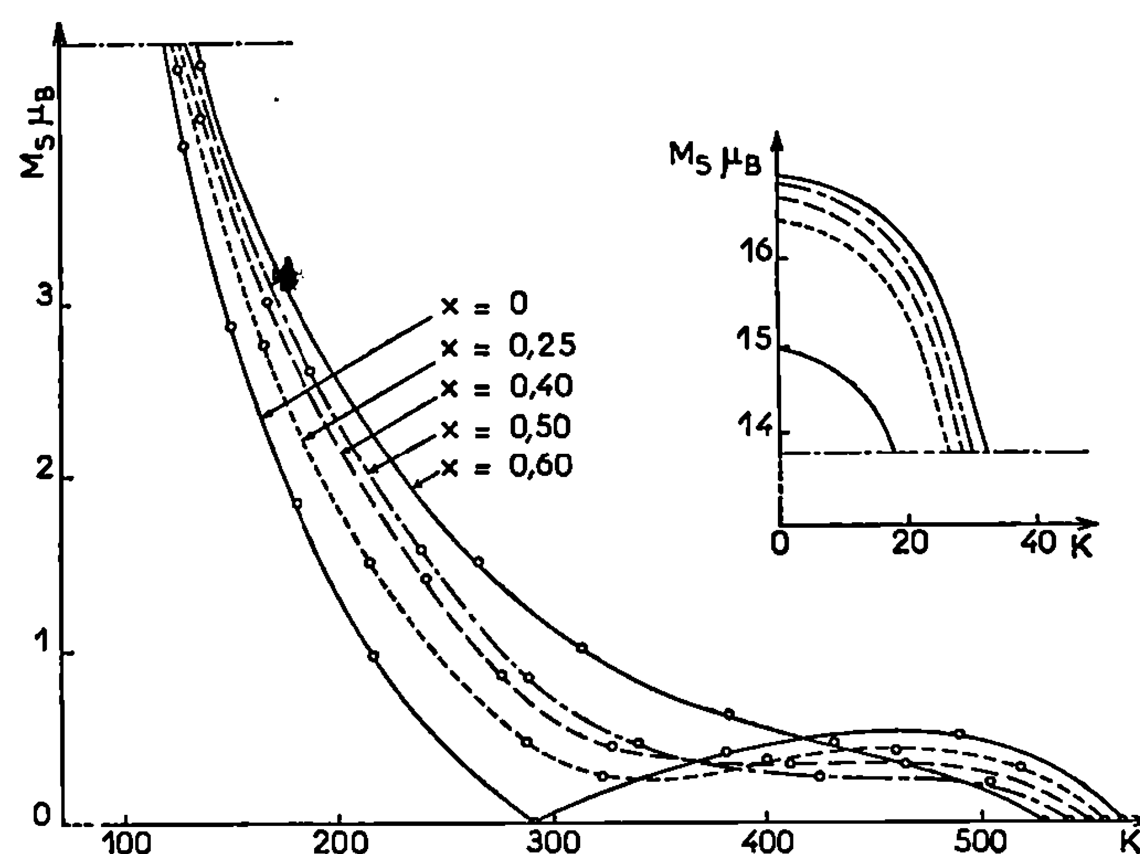


Fig. 1.

L'aimantation spontanée est importante aux basses températures (*fig.* 1); elle décroît rapidement à température croissante, jusqu'au point de compendation θ_c (tableau) pour croître à nouveau et s'annuler à la température de Curie θ_f (tableau). Lorsque le taux de substitution x en fluor croît de

TABLEAU.

x......	0.	0,25.	0,40.	0,50.	0,60.
θ_c (K)......	290	342	401	464	485
θ_f(K)......	564	556	549	540	528
$M_{S(0)}$.......	$15,0 \pm 0,1$	$16,5 \pm 0,2$	$16,7 \pm 0,2$	$16,9 \pm 0,2$	$17,0 \pm 0,2$

0 à 0,60, l'aimantation à saturation absolue $M_{S(0)}$ croît de 15 à 17 μ_B par mole, le point de compensation passe de 290 à 485 K, le point de Curie de 564 à 528 K.

Dans les phases oxyfluorées l'aimantation spontanée n'est pas nulle à la température de compensation, bien que l'aimantation rémanente change de signe. Nous attribuons cette propriété, qui ne disparaît pas malgré des traitements thermiques répétés, à un léger défaut d'homogénéité à courte distance des matériaux étudiés.

L'inverse de la susceptibilité superposée suit une loi de Curie-Weiss dans un large intervalle de température (*fig.* 2). La constante de Curie est de l'ordre de grandeur de la valeur calculée pour l'ion Gd^{3+}; les points de Curie paramagnétiques décroissent lorsque la concentration en fluor croît. La discontinuité observée vers 500 K correspond au point de Curie, alors

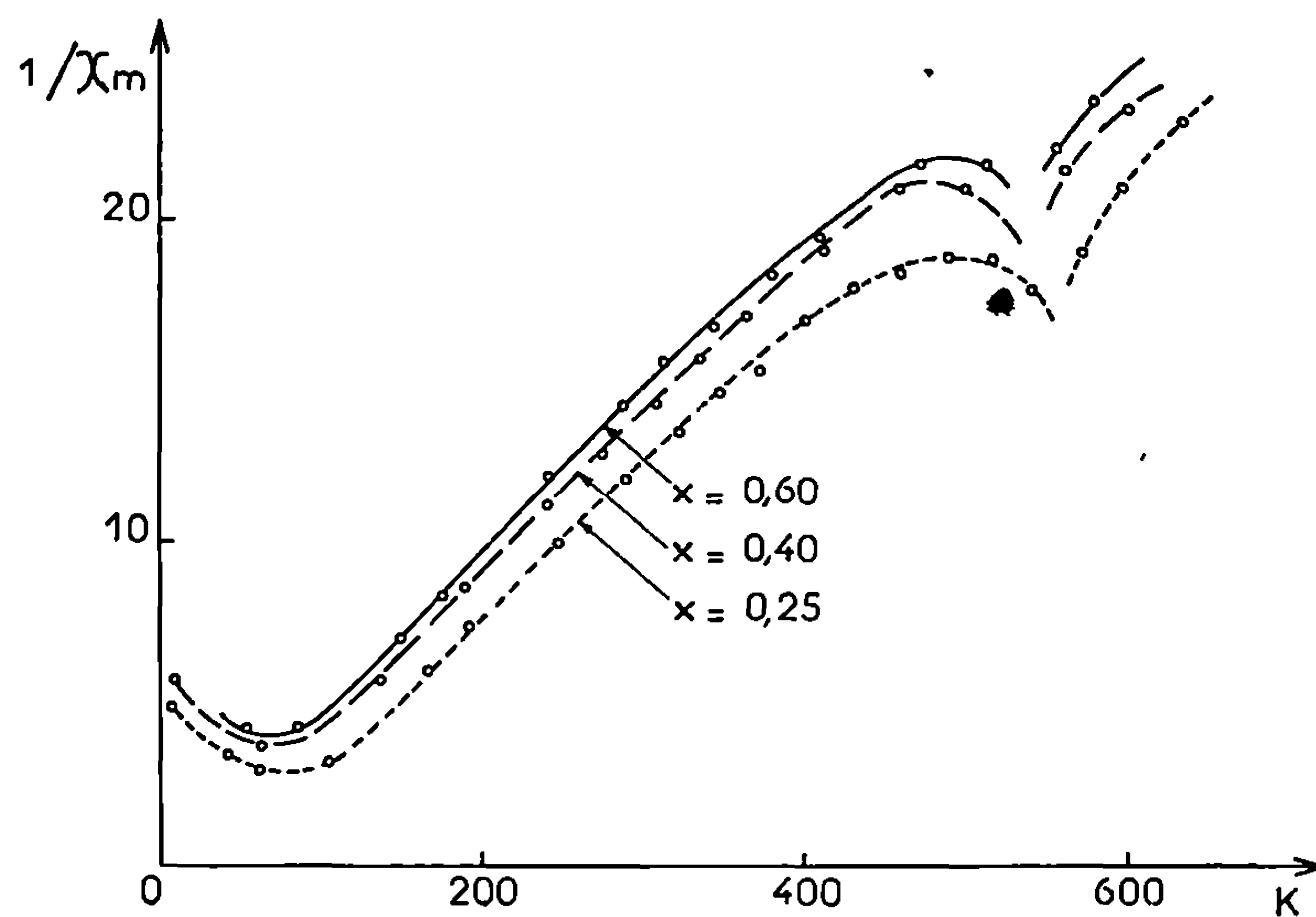


Fig. 2.

que le minimum aux basses températures est dû à la saturation de l'ion Gd^{3+}.

L'interprétation de ces résultats se déduit de celle proposée par L. Néel pour les ferrites oxygénés [6]. Sous l'effet d'une interaction d'échange fortement négative entre les ions fer dans les sites (*a*) et (*d*), les moments correspondants s'ordonnent antiparallèlement; le couplage d'échange entre les ions fer et les ions lanthanide, plus faible que le précédent, polarise le moment des ions gadolinium en sens inverse de celui des ions fer. Sachant que le moment à saturation absolue des ions Gd^{3+}, Fe^{3+} et Fe^{2+} à spin élevé est respectivement de 7,5 et 4 μ_B, le moment à saturation absolue s'exprime par la relation $(16 + x)\mu_B$ si les ions Fe^{2+} occupent les sites tétraédriques et $(16\text{-}x)\mu_B$ s'ils sont dans les sites octaédriques. L'expérience tranche nettement en faveur de la première hypothèse, résultat déjà mis en évidence pour le spinelle $Fe^{2+}AlFe^{3+}O_4$ [7].

A notre connaissance, c'est la première fois qu'est mise en évidence une élévation du point de compensation par substitution ionique dans un ferrite grenat.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) M. Robbins, S. Lerner et E. Banks, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 759.
(2) N. Ichinose et Kurihara, *J. Phys. Soc. Japan*, 29, 1965, p. 1530.
(3) M. Francillon, J. Loriers et G. Villers, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1372.
(4) E. F. Bertaut et F. Forrat, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 382.
(5) R. Pauthenet, *Thèse de Doctorat*, Grenoble, 1957.
(6) L. Néel, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 317.
(7) S. J. Pickart et A. C. Turnock, *Phys. Chem. Solids*, 10, 1959, p. 242.

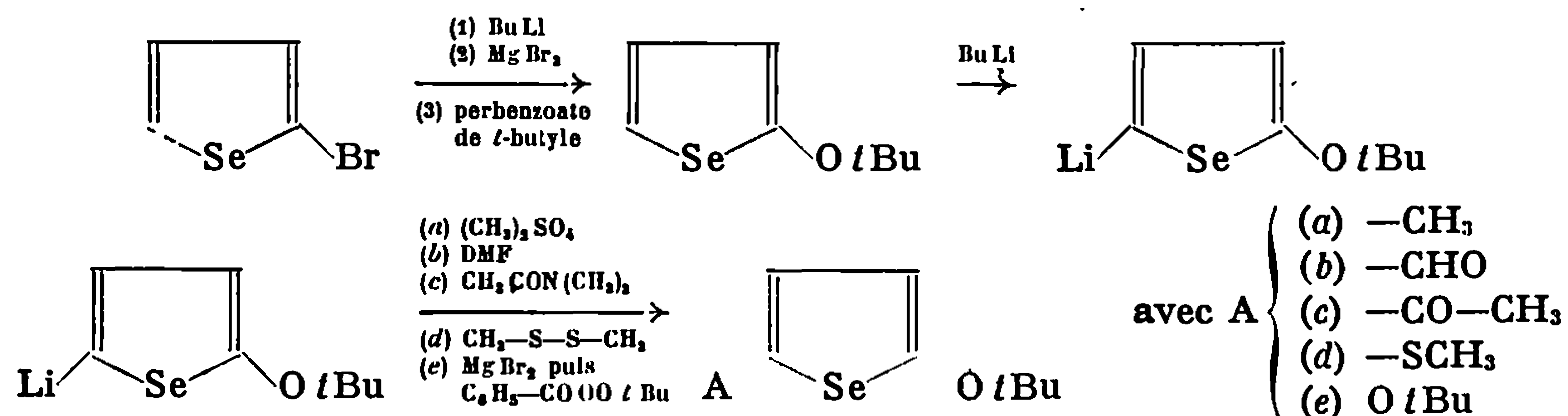
(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S.,*
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde*
et *Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
C.N.R.S., rue des Martyrs,
38-*Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dérivés de l'hydroxy-2 sélénophène.*

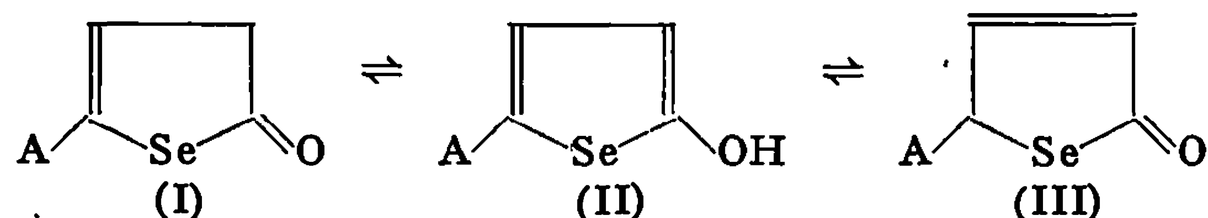
Note (*) de MM. **Jean Morel, Claude Paulmier, Daniel Semard** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Un certain nombre de dérivés substitués en 5 de l'hydroxy-2 sélénophène ont été préparés. Différentes formes tautomères ont été observées que nous décrivons.

Nous avons préparé dans la série du sélénophène des éthers tertiobutylés diversement substitués en position 5 en utilisant les réactions suivantes :



Notons qu'en série thiophénique, des résultats semblables ont été obtenus par Lawesson ([1]). La distillation, en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, des éthers substitués ainsi obtenus, conduit aux dérivés hydroxylés correspondants ou à leurs formes tautomères.



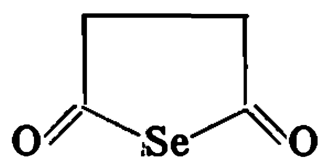
La proportion des formes tautomères dans les divers équilibres a été déterminée d'après les spectres de R. M. N.

A.	Formes décelées.	% (I).	% (II).	% (III).
—CH_3....	CH_3 ... Se ... O (I) ⇌ CH_3 ... Se ... O (III)	5	0	95
—SCH_3...	CH_3S ... Se ... O (I) ⇌ CH_3S ... Se ... O (III)	40	0	60
H........	Se ... O (III)	0	0	100

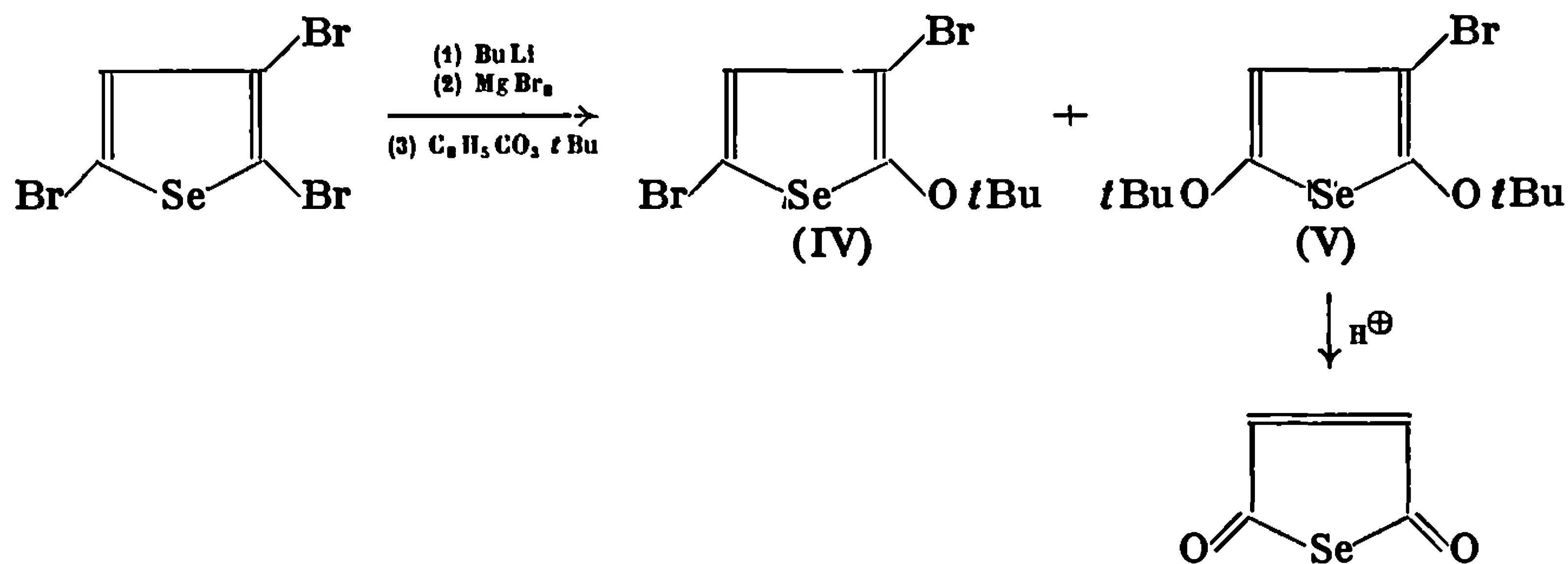
TABLEAU.

Produits.	É (°C).	Analyse. Calc.	Analyse. Tr.	Produits.	É et F (°C).	Analyse. Calc.	Analyse. Tr.
t-butoxy-2 sélénophène	$É_3$ 85	$C_8H_{12}OSe$ C 47,3 H 5,95	47,8 6,0	Di-*t*-butoxy-2.5 sélénophène	F 45	$C_{12}H_{20}O_2Se$ C 43,37 H 5,66	43,6 5,7
Oxo-2 sélénolène-3	$É_{20}$ 121	C_4H_4OSe C 32,67 H 2,74	32,3 2,5	Di-*t*-butoxy-2.5 bromo-3 sélénophène	$É_1$ 130	$C_{12}H_{19}BrO_2Se$ C 40,69 H 5,41	40,2 5,3
Formyl-2 *t*-butoxy-5 sélénophène	$É_{0,9}$ 70	$C_9H_{12}O_2Se$ C 46,76 H 5,23	46,6 5,2	Di-oxo-2.5 sélénolène-3	$É_{0,5}$ 72	$C_4H_2O_2Se$ C 29,84 H 1,25	29,9 1,3
Acétyl-2 *t*-butoxy-5 sélénophène	$É_{0,8}$ 108	$C_{10}H_{14}O_2Se$ C 48,98 H 5,75	48,7 5,8	Di-oxo-2.5 sélénolane	F 36	$C_4H_4O_2Se$ C 29,46 H 2,47	29,8 2,9
Méthyl-2 *t*-butoxy-5 sélénophène	$É_{1,3}$ 58	$C_9H_{14}OSe$ C 49,77 H 6,50	50,1 6,5	Oxo-2 méthyl-5 sélénolène-3	$É_1$	C_5H_6OSe C 37,29 H 3,75	37,9 3,7
Méthyl thio-2 *t*-butoxy-5 sélénophène	$É_1$ 115	$C_9H_{14}OSeS$ C 43,37 H 5,66	43,6 5,7	Dibromo-3.5 *t*-butoxy-2 sélénophène	$É_{0,2}$ 95	$C_8H_{10}Br_2OSe$ C 26,62 H 2,80	26,9 2,9

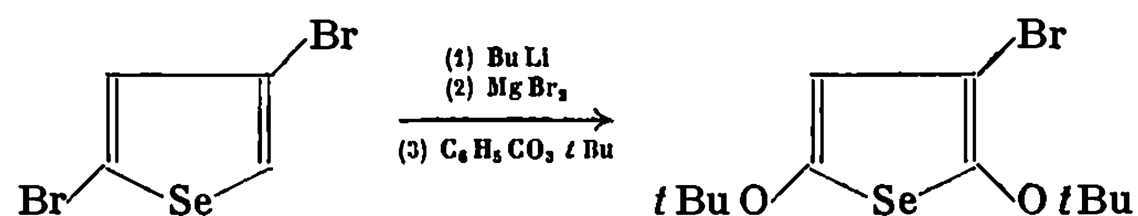
La distillation, dans les mêmes conditions que ci-dessus, du ditertio-butoxy-2.5 sélénophène, ne nous permet d'isoler que le dioxo-2.5 sélénolane.



L'homologue sélénié de l'anhydride maléique a été synthétisé selon une méthode analogue à celle que Mortensen et Lawesson (²) ont utilisée pour obtenir le dérivé sulfuré correspondant.



Si la quantité de butyl-lithium employée correspond à la substitution de deux atomes de brome, on n'obtient pratiquement que du composé (V); dans le cas contraire, il se forme aussi du produit (IV) que l'on peut transformer en ditertio butoxy-2.5 bromo-3 sélénophène (V).



Par ailleurs, ci-dessus, nous avons également préparé ce dernier composé à partir du dibromo-2.4 sélénophène.

(*) Séance du 2 février 1970.

([1]) H. J. Jakobsen, E. H. Larsen et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1867.

([2]) J. Z. Mortensen et S. O. Lawesson, *Acta Chem. Scand.*, (22) 3, 1968, p. 1056.

*(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et étude de quelques esters d'acides alkyl-3 et aryl-3 camphre carbodithioïques.* Note (*) de M[lle] ANNE-MARIE LAMAZOUÈRE, MM. JEAN SOTIROPOULOS et PIERRE BEDOS, présentée par M. Georges Champetier.

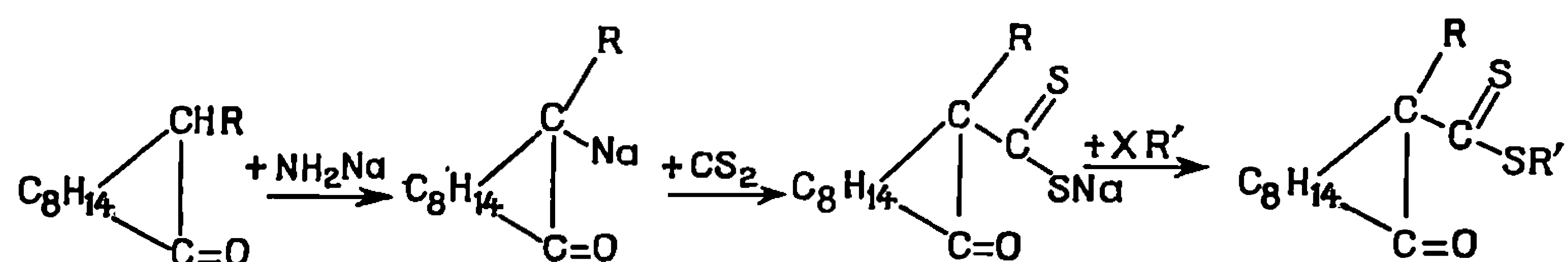
Le but de cet exposé est de faire connaître la préparation et quelques propriétés d'esters carbodithioïques dérivés des alkyl-3 et des aryl-3 camphres.

L'obtention de ces produits à partir du (+)-camphre comprend trois étapes :

1° préparation des alkyl et des aryleamphres;

2° condensation de leur dérivé sodé avec le sulfure de carbone, qui engendre le sel de sodium de l'acide alkyl ou aryl-camphre carbodithioïque;

3° transformation de ce sel en ester par action d'un dérivé halogéné :



Pour la préparation des alkyl et des arylcamphres, nous avons utilisé la méthode de Haller et Bauer [1], qui consiste à condenser le camphre sodé avec un dérivé halogéné. Le produit de la réaction renferme toujours un grand excès de camphre. Celui-ci étant entraînable à la vapeur d'eau, son élimination est facile si le dérivé obtenu ne l'est pas ; dans le cas contraire, on doit effectuer la séparation par distillation fractionné et l'isolement du produit pur est parfois très laborieux.

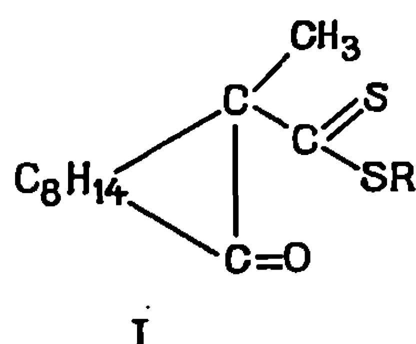
L'octylcamphre, le benzyleamphre [2] et l'ortho-chlorobenzylcamphre [3], non entraînables à la vapeur, peuvent être ainsi séparés du camphre et purifiés ensuite par distillation sous pression réduite.

Le butylcamphre, entraînable à la vapeur, a été séparé et purifié par distillation fractionnée sous pression réduite avec colonne.

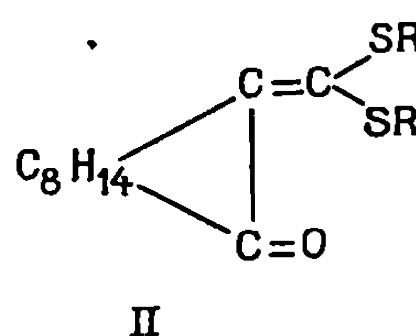
L'isolement du méthyleamphre et de l'éthylcamphre, entraînables à la vapeur, est très laborieux, car leur point d'ébullition est très voisin de celui du camphre : une série de distillations permet cependant de les isoler à l'état pur. Ayant reconnu que cette séparation n'est pas indispensable pour la préparation des ester carbodithioïques, nous avons utilisé dans ces deux cas le mélange d'alkyleamphre et de camphre.

L'alkylcamphre ou l'arylcamphre pur (à l'exception du méthyleamphre et de l'éthylcamphre non séparés du camphre) est sodé par l'amidure de sodium en milieu toluénique, sous atmosphère d'hydrogène. Dès que l'opération est terminée, on traite le dérivé sodé par le sulfure de carbone à froid : cette réaction est exothermique. Enfin, on ajoute le dérivé halogéné et on chauffe quelques heures à l'ébullition pour transformer le sel de sodium de l'acide carbodithioïque en ester.

Avec le méthyl et l'éthylcamphre, la purification du produit présente une difficulté particulière. En effet, ceux-ci conduisent à un mélange du carbodithioester attendu (I) et du dithioéther (II) résultant de la condensation du sulfure de carbone avec le camphre qui les accompagne [4] :



I



II

Les points d'ébullition des deux produits formés sont trop voisins pour permettre une séparation satisfaisante par distillation fractionnée. Nous avons pu atteindre ce but par chromatographie sur colonne d'alumine neutre. En effet, par élution à l'oxyde d'éthyle, les α-*bis*-[alkylthio]-méthylène camphres sont retenus au sommet de la colonne, ce qui permet d'isoler correctement les carbodithioesters.

Les produits cristallisés sont jaunes et les liquides jaune orangé. Le tableau suivant présente leur point de fusion ou d'ébullition et leur pouvoir rotatoire pour la raie D mesuré sur des solutions dans le dioxanne M/50.

					$[\alpha]_D$.	F.	$É_{1,5}$.
(I)	Méthyl-3	camphre	carbodithioate-3	de méthyle...	—300°	70°	–
(II)	Éthyl-	»	»	» ...	—362	73	–
(III)	Butyl-	»	»	» ...	—258	64	–
(IV)	Octyl-	»	»	» ...	—234	–	144°
(V)	Benzyl	»	»	» ...	—412	147	–
(VI)	o-chlorobenzyl-	»	»	» ...	—320	107	–
(VII)	Éthyl-3	»	»	d'éthyle......	—334	54	–
(VIII)	Butyl-	»	»	de butyle....	—194	–	188
(IX)	Octyl-	»	»	d'octyle......	—181	–	(*)
(X)	Benzyl-	»	»	de benzyle...	—156	–	(*)

(*) Ces deux produits non distillables sans altération ont été purifiés par chromatographie et l'éther d'élution éliminé par évaporation sous vide.

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge ont été enregistrés sur « Beckman » IR 8 avec des solutions dans le tétrachlorure de carbone M/10. Tous

nos produits sont caractérisés par deux bandes jumélées situées respectivement dans les intervalles de fréquences 1136-1153 cm^{-1} et 1073-1095 cm^{-1}.

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)
$\nu_{C=S}$	1153	1149	1142	1139	1138	1138	1148	1143	1139	1136
	1085	1087	1088	1089	1096	1092	1088	1087	1086	1073

On peut admettre qu'elles sont caractéristiques du groupement C=S dans l'environnement particulier de nos dérivés du camphre.

Il semble, en effet, que la position des bandes caractéristiques de ce groupement est fortement influencée par les atomes ou les groupements voisins de la fonction thiocarbonyle. Par exemple, la fréquence $\nu_{C=S}$ de l'enchaînement $R-C(=S)-S-CH_2-COOH$ a été repérée par B. Bak, L. Hensen et C. Pedersen dans l'intervalle 1190-1295 cm^{-1} [5], alors que Marvel, de Radzitzky et Brader [6] ont attribué à ce groupement les fréquences 1170-1195 cm^{-1} dans l'environnement $R-C(=S)-SR'$, R et R' étant des radicaux alkyles. Il convient de remarquer que ces auteurs ont signalé une seule bande pour ce groupement.

La bande relative à la liaison C—S n'est pas décelable sur nos enregistrements.

Les spectres d'absorption en ultraviolet, enregistrés sur « Unicam » S. P. 800 avec des solutions dans le dioxanne, présentent trois bandes dont les fréquences et les intensités sont groupées dans le tableau suivant :

	A. Dioxanne.		B. Dioxanne.		C. Hexane.	
	λ_{max}.	ε_{max}.	λ_{max}.	ε_{max}.	λ.	ε.
(I)...	470	17	315	10 500	220	7 000
(II)...	475	19	317	9 750	235	3 000
(III)...	469	18,5	315	8 500	222	7 700
(IV)...	462	19,5	315	10 000	230	5 400
(V)...	466	30,5	316	9 000	232 ép	5 000
(VI)...	468	31,5	320	8 000	227	11 000
(VII)...	468	21,5	318	9 250	223	6 500
(VIII)...	465	23	318	9 500	230	5 000
(IX)...	464	23,5	317	9 500	232	2 500
(X)...	470	22	315	5 500	228	7 000

ép : épaulement.

La première bande (A), de faible intensité, est due à la transition Q ← N ($n \rightarrow \pi^*$) du groupement thiocarbonyle. Par contre, les deux autres bandes (B et C) présentent une forte intensité.

La bande B se trouve dans l'intervalle de longueurs d'onde 315-320 mμ et son coefficient d'absorption varie entre 5 500 et 10 000. Par sa grande

intensité, elle masque la bande due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement carbonyle du camphre située généralement vers 300 mμ.

Enfin la bande C, enregistrée totalement avec la plupart de nos substances en solution dans l'hexane, se situe vers 230 mμ et son coefficient d'absorption varie entre 2 500 et 11 000.

Pour préciser la nature de ces bandes B et C par effet de solvant, nous avons enregistré quelques spectres avec des solutions dans l'acide sulfurique concentré, comme l'a fait Janssen avec des composés possédant aussi le groupement thiocarbonyle ([7]).

Dans ce milieu, la bande B (315-320 mμ) subit un déplacement hypsochrome de l'ordre de 7 mμ sans variation notable de l'amplitude, tandis que la bande C (230 mμ) est déplacée vers les grandes longueurs d'onde et son coefficient d'absorption est généralement très affaibli. Ces deux bandes se rapprochent l'une de l'autre.

Janssen, qui a observé dans les mêmes conditions des déplacements de bandes inverses des nôtres, a interprété ses résultats, en accord avec la théorie, en attribuant ces deux bandes aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (bande B) et $n \rightarrow \sigma^*$ (bande C).

Les faits expérimentaux que nous venons d'exposer ne nous permettent donc pas de conclure actuellement sur la nature de ces bandes.

D'autre part, l'étude des propriétés optiques de ces produits est poursuivie pour préciser leur configuration.

(*) Séance du 2 février 1970.

([1]) HALLER et BAUER, *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 1643.

([2]) HALLER et LOUVRIER, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 754.

([3]) J. SOTIROPOULOS, *Thèse*, Toulouse, décembre 1968, n° 334.

([4]) A. M. LAMAZOUÈRE, J. SOTIROPOULOS et P. BÉDOS, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 186.

([5]) B. BAK, L. HANSEN et C. PEDERSEN, *Acta Chem. Scand.*, 12, n° 7, 1958, p. 1451.

([6]) MARVEL, DE RADZITZKY et BRADER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5997.

([7]) M. J. JANSSEN, *Rec. Trav. Chem.*, 79, 1960, p. 454.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,* 31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

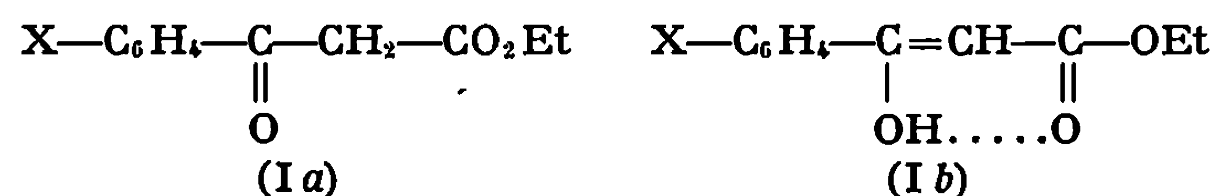
CHIMIE ORGANIQUE. — *Équilibre céto-énolique d'aroylacétates d'éthyle, de diaroylacétones et d'aroylacétylacétones.* Note (*) de M. **René Gelin**, Mme **Suzanne Gelin** et M. **Christakis Zambartas**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes d'équilibre céto-énolique des aroylacétates d'éthyle, mono-énolique-diénolique des diaroylacétones varient avec la nature des substituants portés par le noyau pour lesquels l'équation d'Hammet s'applique.

Dans un précédent travail ([1]), nous avons étudié l'influence apportée sur l'équilibre céto-énolique, dans une série de β-cétoesters, par l'introduction d'une double liaison en α du système chélaté. Nous avons poursuivi cette étude sur des aroylacétates d'éthyle, des diaroylacétones et des aroylacétylacétones.

L'application de la relation d'Hammet aux constantes d'équilibre céto-énolique des aroylacétates d'éthyle (I) en utilisant les σ d'Hammet ou les σ^+ de Brown ([2]) montre une meilleure corrélation avec ces derniers.

Tableau I.



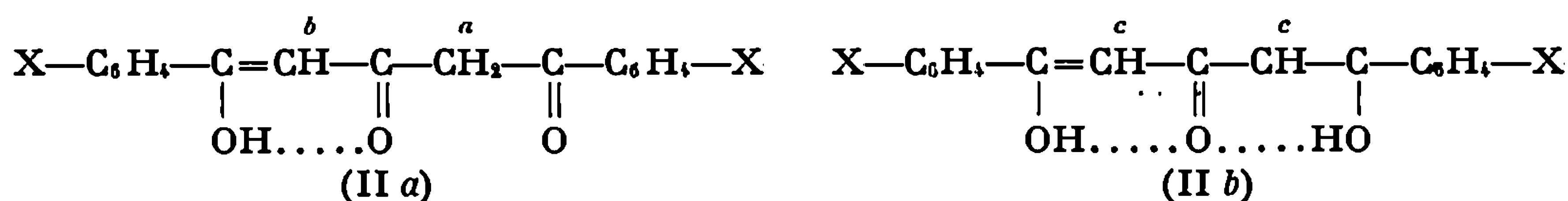
X.	Énol %.	$K \frac{\text{énol}}{\text{céto}}$.	log K.
p-NO_2	53	1,13	0,053
p-Cl	23	0,298	—0,524
m-OCH_3	13	0,149	—0,827
H	15	0,176	—0,755
p-CH_3	11	0,124	—0,903
p-OCH_3	3	0,031	—1,510

Équations des droites.	Coefficient de corrélation.	Déviation standard.
$\text{Log}\, K = 1{,}284\,\sigma - 0{,}8923$	0,9401	0,1944
$\text{Log}\, K = 0{,}9674\,\sigma^+ - 0{,}7220$	0,9812	0,1101

Les diaroylacétones (II) en solution dans $CDCl_3$ ou CCl_4 montrent en R.M.N., l'existence d'une forme monoénolique et d'une forme diénolique dont les pourcentages varient avec la nature du substituant sur le noyau. Les substituants attracteurs d'électrons favorisent la forme diénolique. Comme avec les aroylacétates d'éthyle nous obtenons une meilleure corrélation avec les σ^+.

L'équilibre céto-énolique a été relié au σ d'Hammet par Campbell et coll. [([3]), ([4])] sur les aroylcyclohexanones et les aroylcyclopentanones et par Shapiro et coll. ([5]) sur les aroylacétones. L'utilisation des σ^+ en nous servant des constantes d'équilibre données par ces auteurs donne comparativement les résultats suivants du tableau III.

TABLEAU II.



(II *a*) (II *b*)

X.	R. M. N. $CDCl_3$ 0,2 M ($\delta.10^{-6}$). *a*.	*b*.	*c*.	Diénol %.	$K \frac{\text{diénol}}{\text{monoénol}}$.	log K.
p-Cl	4,10	6,31	6,01	64	1,77	0,248
m-CH_3O	4,09	6,29	6,00	61	1,56	0,193
H	4,11	6,33	6,04	60	1,50	0,176
p-CH_3	4,05	6,29	5,97	47	0,89	—0,051
p-CH_3O	4,01	6,23	5,90	32	0,48	—0,319

Équations des droites.	Coefficient de corrélation.	Déviation standard.
$\log K = 1,074\ \sigma + 0,06913$	0,9317	0,0989
$\log K = 0,6373\ \sigma^+ + 0,1683$	0,9981	0,0165

TABLEAU III.

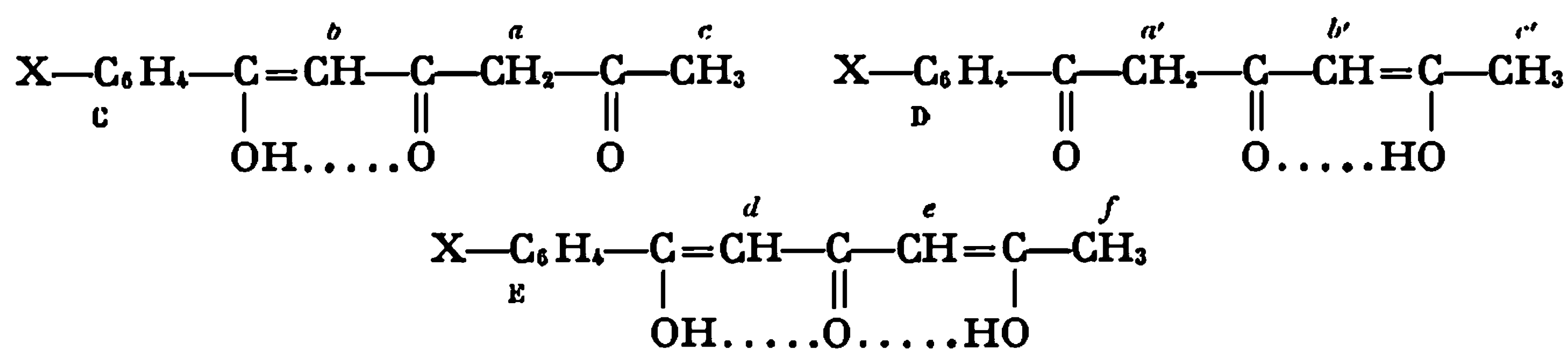
	Équations des droites.	Coefficient de corrélation.	Déviation standard.
Aroylacétones	$\log K = 0,629\ \sigma + 1,019$	0,9809	0,0749 ([5])
	$\log K = 0,3772\ \sigma^+ + 1,106$	0,9368	0,1348
Aroylcyclopentanones ...	$\log K = 0,9353\ \sigma - 0,2524$	0,9746	0,0575 ([4])
	$\log K = 0,5639\ \sigma^+ - 0,1570$	0,9877	0,0401
Aroylcyclohexanones	$\log K = 0,6110\ \sigma - 1,423$	0,9364	0,0613 ([3])
	$\log K = 0,3841\ \sigma^+ - 1,364$	0,8811	0,0826

Une meilleure corrélation avec les σ^+ peut provenir de la localisation de la double liaison énolique en α du noyau aromatique. La demande en électron du carbonyle voisin du noyau est satisfaite par la résonance avec stabilisation de la forme cétonique au détriment de la forme énolique. La double liaison énolique doit être localisée près du noyau dans les aroylacétates d'éthyle, les diaroylacétones et les aroylcyclopentanones [postulat de Brown ([6])].

Dans les aroylacétones et les aroylcyclohexanones la double liaison énolique peut être en α du noyau (forme A) ou en β (forme B). L'estimation du pour-cent de B à l'équilibre varie selon les auteurs de 0 à 50 % [([5]), ([7]), ([8]), ([9])]; la mauvaise corrélation avec les σ^+ pourrait provenir de la présence à l'équilibre d'un certain pour-cent de B moins sensible à l'effet mésomère que A.

Les aroylacétylacétones en solution dans $CDCl_3$ ou CCl_4 montrent en R.M.N. la présence de deux formes monoénoliques C et D et d'une forme diénolique E. Les déplacements chimiques des méthylènes dicétoniques et des protons vinyliques des monoénols sont comparables à ceux de l'acétylacétone et de la benzoylacétone [([7]), ([10])].

TABLEAU IV.



R. M. N. $CDCl_3$ 0,2 M ($\delta.10^{-6}$).

	a.	b.	c.	a'.	b'.	c'.	d.	e.	f.	% (*) C.	% D.	% E.
Cl	3,57	6,20	2,31	3,94	5,61	2,04	5,79	5,33	2,04	41	13	46
m-OCH_3	3,55	6,22	2,20	3,96	5,64	2,01	5,82	5,35	2,01	46	18	36
H	3,54	6,25	2,31	3,95	5,65	2,18	5,91	5,33	2,18	40	19	41
p-CH_3	3,56	6,24	2,44	3,96	5,65	2,06	5,83	5,44	2,06	42	22	36
p-OCH_3	3,52	6,18	2,22	3,90	5,65	2,01	5,76	5,30	2,01	44	29	27

(*) Les taux d'énol ont été déterminés par R. M. N. en intégrant les signaux caractéristiques H-vinylique, H-énolique, CH_2-dicétonique sur des solutions 0,2 M dans $CDCl_3$ après équilibration durant 48 h.

Les esters β-cétoniques ont été synthétisés selon (11) pour X = *p*-NO_2; (12) X = *m*-OCH_3, (13) X = *p*-Cl, *p*-OCH_3; (14) X = *p*-CH_3; les tricétones selon Hauser [(15), (16)].

Les signaux correspondants aux OH énoliques sont larges et n'ont pu être attribués aux différents énols.

Les substituants donneurs d'électrons déstabilisent le diénol comme dans les diaroylacétones; mais dans ce cas il est difficile d'établir une corrélation, la déstabilisation pouvant jouer aussi bien sur le monoénol que sur le diénol. Il est à noter que le rapport C/D diminue en passant d'un substituant électroattracteur à un substituant électrodonneur.

(*) Séance du 23 février 1970.

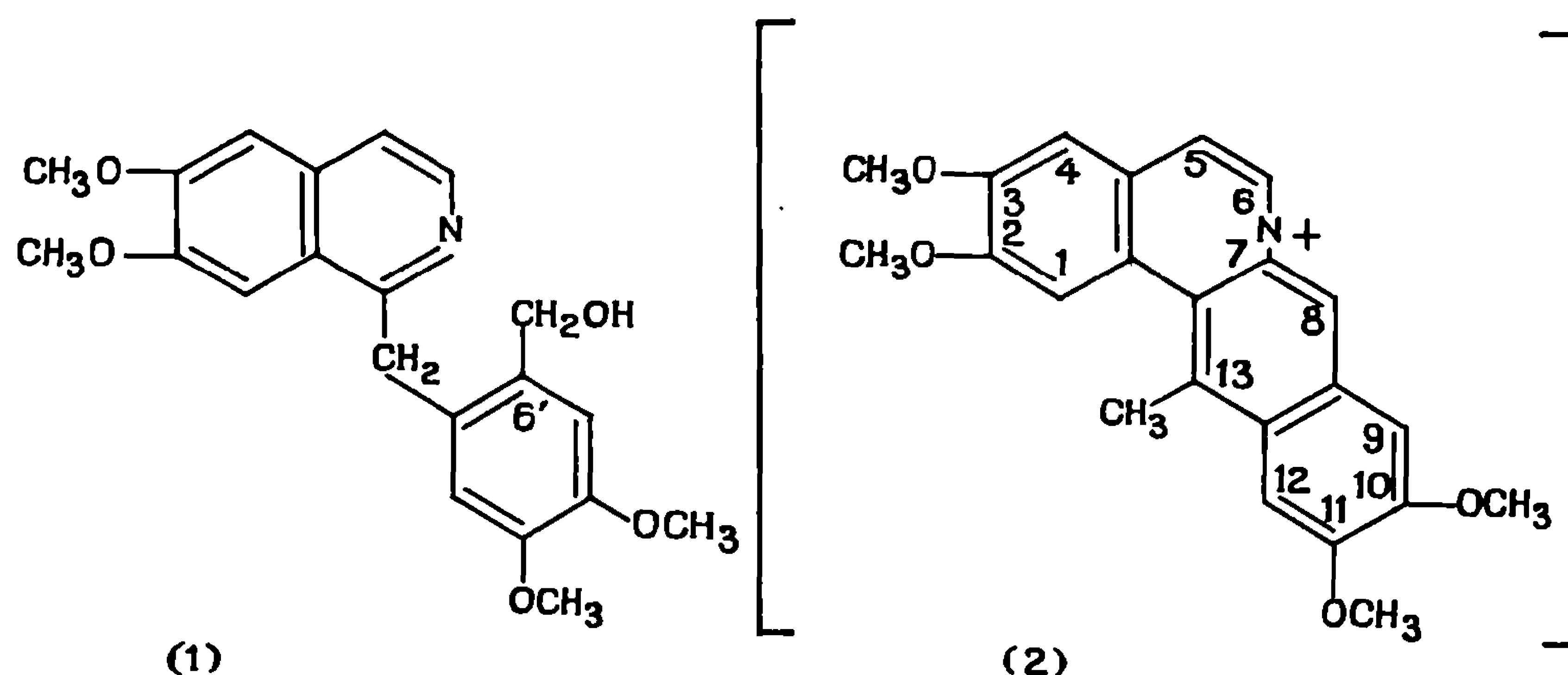
(1) S. GELIN et R. GELIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 340.
(2) H. C. BROWN et Y. OKAMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1913.
(3) R. D. CAMPBELL et H. M. GILOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5126.
(4) R. D. CAMPBELL et W. L. HARMER, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 379.
(5) D. J. SARDELLA, D. H. HEINERT et B. L. SHAPIRO, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2817.
(6) H. C. BROWN, J. H. BREWSTER et J. H. SCHECHTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 467.
(7) L. N. FERGUSON et J. U. LOWE, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3000.
(8) S. FORSEN, *Arkiv. Kemi*, 20, 1962, p. 25.
(9) M. GORODETSKY, Z. LUZ et Y. MAZUR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1183.
(10) J. L. BURDETT et M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2105.
(11) W. H. PERKIN Jr et G. BELLENOT, *J. Chem. Soc.*, 49, 1886, p. 447.
(12) A. WAHL et C. SILBERZWEIG, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1910, p. 538.
(13) V. H. WALLINGFORD, A. H. HOMEYER et D. M. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2252.
(14) F. MARGUERY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1905, p. 548.
(15) M. L. MILES, T. H. HARRIES et C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1007.
(16) R. J. LIGHT et C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 538.

(Département de Chimie organique, Laboratoire de Chimie organique I. N. S. A., 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode simple d'accès aux sels de berbinium méthylés en* 13. Note (*) de Mme **Paulette Mathieu** et M. **Jean Gardent**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Il est possible de passer dans d'excellentes conditions de la papavérine à un dérivé méthylé en 13 de la berbine. En effet, la simple action du formaldéhyde en milieu légèrement chlorhydrique conduit dans un premier temps à l'hydroxyméthylpapavérine, laquelle est transformée dans un deuxième temps par le même formaldéhyde, agissant cette fois en milieu organique, en un sel de berbinium méthylé en 13.

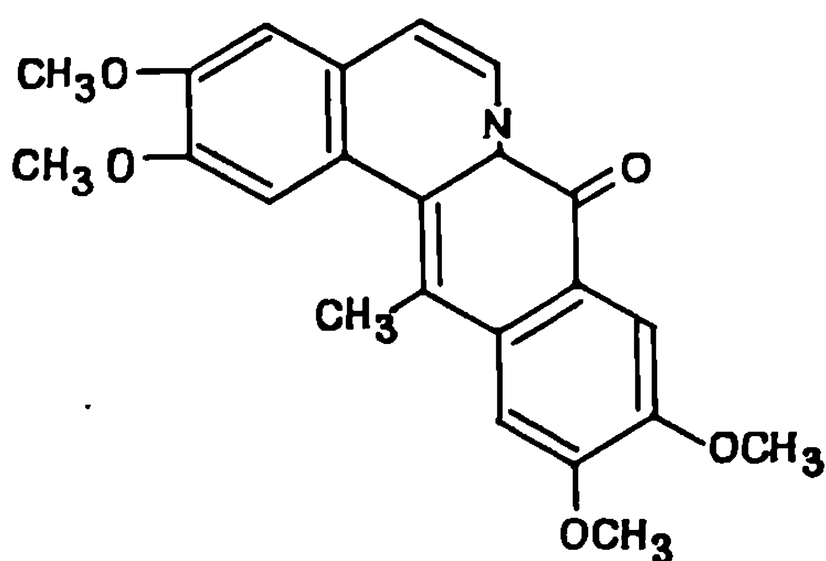
Dans une Note précédente il a été indiqué [1] que sous l'action du formaldéhyde en milieu chlorhydrique la papavérine conduit dans de bonnes conditions à l'hydroxyméthyl-6′ papavérine (1). Cette dernière, traitée par le formaldéhyde en milieu organique (acide formique et diéthylamine ébullition à reflux 24 h) se transforme en sel de tétraméthoxy-2.3.10.11 méthyl-13.déhydro-5.6.7.8.13.13*a* berbinium (2). La présence de diéthylamine n'est pas indispensable, mais elle permet d'abaisser le temps de réaction. Cette action catalytique d'une base secondaire au cours de certaines réactions utilisant le formaldéhyde et l'acide formique avait déjà été mise en évidence par l'un de nous [2].



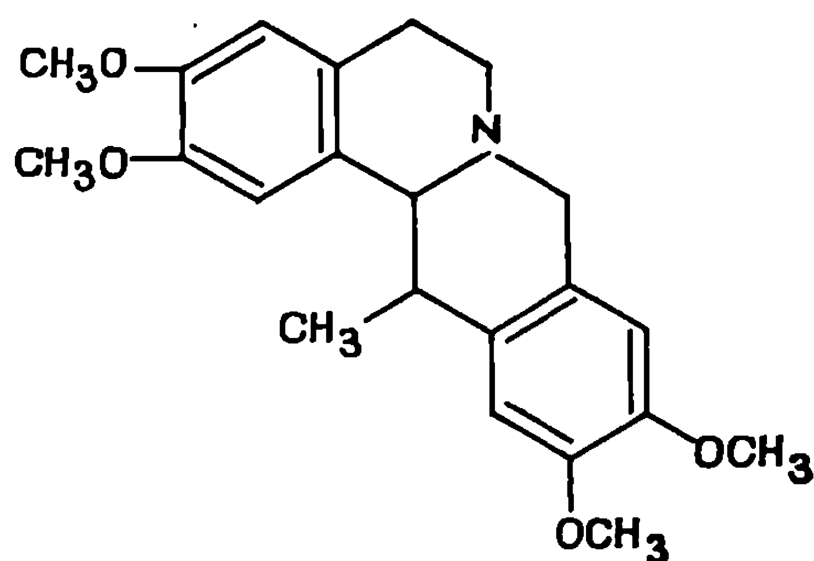
Les sels de berbinium n'ont pu jusqu'à présent être isolés dans un état analytiquement parfaitement correct. Leur structure est cependant démontrée d'abord par leurs transformations chimiques, puis par une synthèse plus laborieuse mais sans ambiguïté.

Par action de la potasse éthanolique à chaud, on obtient une lactame : la tétraméthoxy-2.3.10.11 méthyl 13 oxo 8 déhydro-5.6.13.13 *a* berbine (3) Le spectre de R.M.N. indique en effet la présence d'un groupement méthyle (singulet équivalent à trois protons à $\delta = 2{,}8.10^{-6}$), le spectre infrarouge une bande carbonyle à 1642 cm^{-1}.

Par réduction à l'aide de borohydrure de potassium, on obtient la tétraméthoxy-2.3.10.11 méthyl-13 berbine (4) dont le point de fusion 154°, correspond à celui de la littérature ([3]).

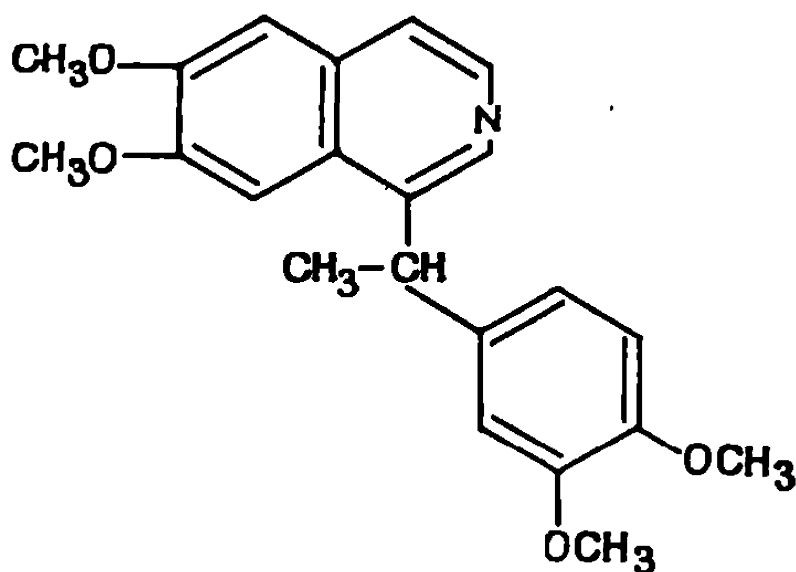


(3)



(4)

Enfin les sels d'ammonium quaternaires (2) ont été préparés à partir de la papavérine ([4]) par l'intermédiaire de la méthylène-papavérine ([4]) et de la méthylpapavérine ([5]) (5).



(5)

Cette dernière est finalement cyclisée en sel de berbinium (2) par action du réactif de Vilsmeier et Haack selon une technique déjà décrite dans des cas voisins [([6]), ([7])]. A l'état d'iodure, ce sel de berbinium et celui obtenu par action directe du formaldéhyde, de l'acide formique et de la diéthylamine sur l'hydroxyméthylpapavérine, ont des spectres infrarouges parfaitement identiques. Afin de simplifier encore l'obtention des sels de berbinium méthylés en 13, on a tenté de traiter directement la papavérine par le formaldéhyde, l'acide formique et la diéthylamine. Il se forme bien un sel de berbinium (2) mais l'opération est peu avantageuse car dans le milieu réactionnel on retrouve des quantités importantes de papavérine non entrée en réaction, et de la méthylènepapavérine.

La réaction ici décrite paraît présenter un certain degré de généralité. Par exemple, l'hydroxyméthyl 6′ perparine se cyclise dans de bonnes condi-

tions en sels de berbinium méthylés en 13. Le facteur limitant l'emploi de cette réaction réside dans la plus ou moins grande commodité d'accès aux dérivés hydroxyméthylés sur le noyau aromatique du groupe benzyle des benzyl-1 isoquinoléines.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) Mme P. MATHIEU et J. GARDENT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1416.
(2) J. GARDENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 118.
(3) J. A. D. JEFFREYS, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 79.
(4) W. KOENIGS, *Chem. Ber.*, 32, 1899, p. 3612.
(5) E. SPÄTH et N. POLGAR, *Chem. Ber.*, 59, 1926, p. 2787.
(6) W. WIEGREBE, U. KRUGER, H. REINHART et L. FABER, *Arch. Pharm.*, 301, 1968, p. 50.
(7) Mme NGOC TRAM LE QUANG THUAN et J. GARDENT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1340.

(Mme P. M. : *Pharmacie de l'Hôpital Boucicaut,*
78, rue de la Convention,
75-Paris, 15e;
J. G. : *Pharmacie Centrale*
des Hôpitaux de Paris,
47, quai de la Tournelle,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivités du benzyl indole et du prenyl indole.*

Note (*) de MM. **Marc Julia, François Le Goffic** et **Alain Delamette**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le benzyl indole est prénylé sur le groupe benzyle et le méthyl-2 phényl-5 pentène détaché. Le dihydro-4.7 N prényl indole est alcoylé en α de l'azote sur le groupe prényle.

La synthèse du prényl-4 indole (1) présente un intérêt tout particulier puisque ce produit est un précurseur biosynthétique des alcaloïdes lysergiques ([1]).

On a donc envisagé sa préparation par une alcoylation sur le sommet 4 d'un système dihydro-4.7 indolique aisément accessible ([2]). Une telle réaction a déjà été réalisée dans le cas du diméthoxy cyclohexadiène ([3]) par exemple.

Le dihydro-4.7 indole (2) ([2]) est benzylé dans l'hexaméthylphosphorotriamide (H. M. P. T.) en présence d'amidure de sodium en (3*a*), F 36° (60 %) que l'on alcoyle par le chlorure de prényle (chloro-1 méthyl-3 butène-2) en utilisant l'amidure de sodium comme base et l'ammoniac comme solvant. On isole ainsi, après aromatisation du mélange puis séparation par chromatographie sur couche de silice imprégnée de trinitro benzène ([4]) 10 % de (4*b*), F 62-63° et 60 % de (4*c*) $\acute{E}_{0,05}$ 140°. On ne constate d'alcoylation, ni sur le carbone 4, ni sur le sommet 7 du dihydroindole (3 *a*).

Le N-benzyl indole (4*a*) ([5]) est aussi anionisé à l'aide d'amidure de sodium dans l'ammoniac à reflux, puis traité par le chlorure de prényle. On isole également (4 *b*) 10 % et (4 *c*) 60 % ainsi que 30 % de produit de départ (4 *a*). La spécificité est nettement améliorée lorsque l'on anionise (4 *a*) par le butyl lithium en présence de diazabicyclo (2, 2, 2) octane (DABCO) ou de tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) ([6]) : Après alcoylation, on isole uniquement 80 % de (4 *c*). Ce dernier produit est hydrogénolysé quantitativement en indole et en méthyl-2 phényl-5 pentène-2 (5) par le sodium dans l'ammoniac.

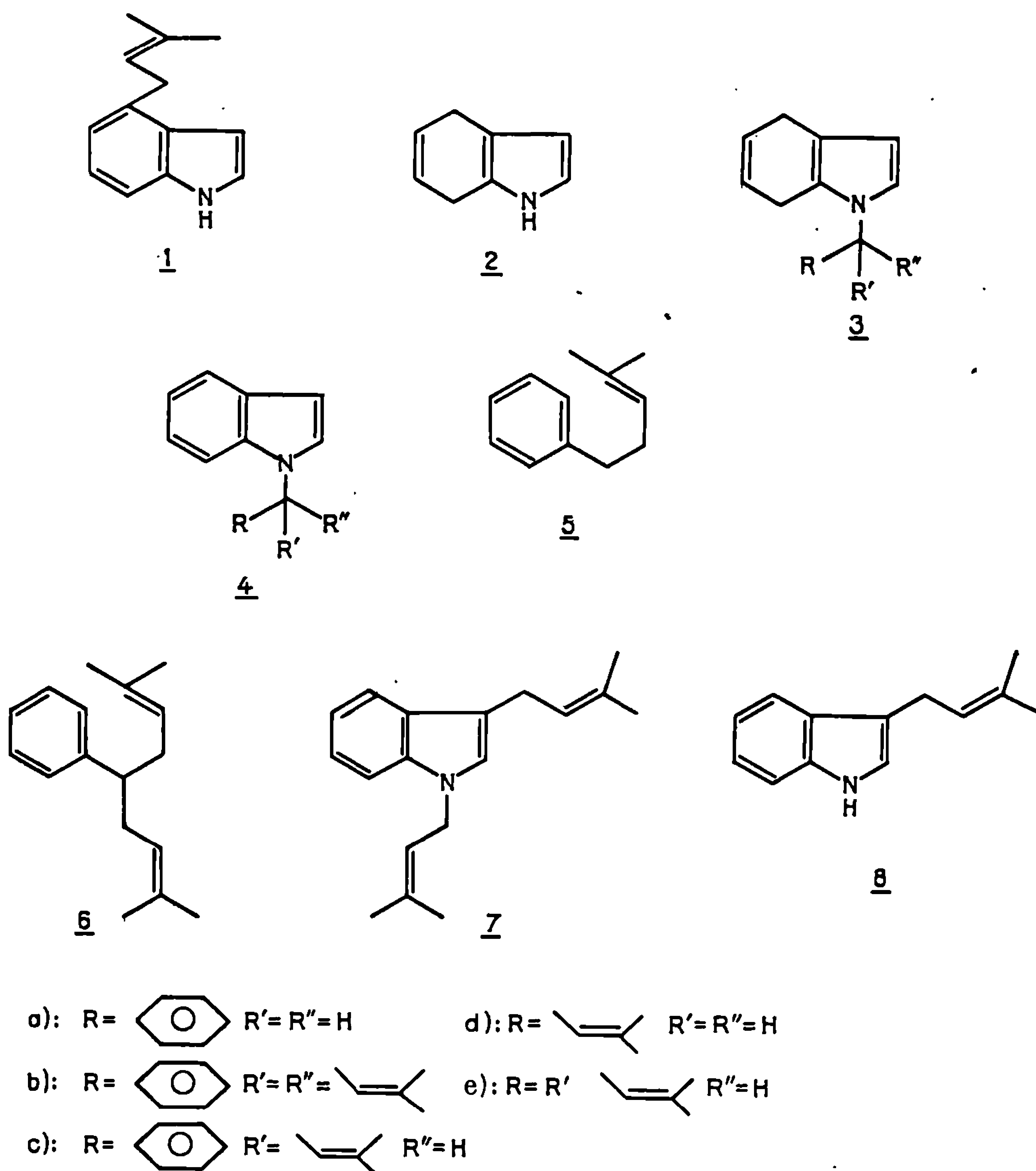
La structure de (5) est confirmée par comparaison à un échantillon authentique ([7]). (4 *b*) conduit dans les mêmes conditions à (6).

Comme suite des résultats précédents, on a envisagé le couplage de deux radicaux identiques tel que le radical prényle.

Le dihydro-4.7 indole (2) est prénylé sur l'azote en (3 *d*) que l'on anionise par le complexe butyl lithium DABCO. Après alcoylation par le chlorure de prényle, on aromatise le mélange obtenu par le bioxyde de manganèse dans le chlorure de méthylène. On isole par chromatographie

sur couches épaisses 60 % de produit de départ, 10 % de (4 *e*), 20 % de (7), $É_{0,08}$ 130-140°.

Le prényl-1 indole (4 *d*), $É_{0,2}$ 105-106° (80 %) est synthétisé par action du chlorure de prényle sur l'indole sodé dans le HMPT, puis anionisé



par le complexe butyl lithium, TMEDA ou DABCO. Après alcoylation par le chlorure de prényle, on isole un mélange complexe que l'on fractionne par chromatographie sur couches épaisses. On obtient ainsi 10 % d'indole dont l'origine n'a pas été recherchée, 40 % de produit de départ (4 *d*), 30 % de (7) et 5 % de prényl-3 indole (8), lorsque l'on utilise le TMEDA comme agent de chelation et 10 % d'indole, 65 % de prényl-1 indole, 15 % de (7), lorsque l'agent de chelation est le DABCO.

La structure de (7) est établie par l'étude de ses différents spectres et par son hydrogénolyse en prényl-3 indole (8) aisément accessible par une autre méthode ([8]).

Tous les produits nouveaux mentionnés ci-dessus ont des analyses quantitatives convenables et des valeurs spectrales (ultraviolet, infrarouge, R. M. N., masse) en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 9 février 1970.

([1]) H. PLIENINGER, M. HOBEL et V. LIEDE, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1618. S. AGURELL, *Acta Pharm. Suecica*, 3, 1966, p. 71.

([2]) B. ROBINSON, *Chem. Rev.*, 1969, p. 785; W. A. REMERS, G. J. GIBS, C. PIDACKS et M. J. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5513.

([3]) J. A. K. QUARTEY, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1960, p. 732.

([4]) M. FRANCKNEUMAN et P. JOSSANG, *J. Chromatog.*, 14, 1964, p. 280.

([5]) H. PLIENINGER, *Chem. Ber.*, 87, 1967, p. 124-129.

([6]) E. E. VAN TAMELEN et M. SCHWARTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3277; E. E. VAN TAMELEN, K. B. SHARPLESS, R. HANZTCH, R. B. CLAYTON, A. L. BURLINGAME et P. C. WZOLEK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 7150; E. E. VAN TAMELEN, K. B. SHARPLESS et R. P. HANZLIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 209; J. F. BIELLMANN et J. B. DUCEP, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5629 et 1969, p. 3707; C. R. GANELLIN, H. F. RIDLEY et S. KLINE, *J. Org. Chem.*, 1969, p. 1537.

([7]) M. M. MARTIN et G. Y. GLEICHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 233.

([8]) G. CASTANI, M. FRANCIANI, A. GUARESCHI et A. POCHINI, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2485.

(Institut Pasteur,
Service de Chimie thérapeutique,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75-*Paris*, 15e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des esters d'acides sulfoniques.* Note (*) de MM. **André Étienne, Jacques Vincent** et **Georges Lonchambon** présentée par M. Henri Moureu.

Méthode de préparation directe d'esters d'acides alcane et arène sulfoniques par réaction des acides eux-mêmes avec les chloroformiates d'alkyle et d'aryle. Ce procédé complète ceux déjà proposés par les auteurs pour la préparation de ces esters et plus spécialement de ceux de l'acide chloro-2 éthanesulfonique-1. Quelques sels des chloréthanesulfonates d'alkyle, obtenus avec les bases tertiaires (pyridine, diméthylaniline, etc.), montrent que la quaternisation de ces bases a lieu par le groupement sulfonate et non par l'halogène pourtant très mobile.

La préparation des esters des acides alcane et arènesulfoniques par la méthode classique d'alcoolyse des chlorures d'acides sulfoniques n'est pas d'application générale. Nous avons pu le constater en essayant de préparer les esters de l'acide chloro-2 éthanesulfonique-1, $ClCH_2CH_2SO_3R$, à partir du chlorure de chloro-2 éthanesulfonyle-1, $ClCH_2CH_2SO_2Cl$; en effet, cette matière première, facilement accessible, réagit avec les alcools, ROH, pour donner l'acide chloro-2 éthanesulfonique-1, $ClCH_2CH_2SO_3H$, $É_{1,5}$ 148° (1), tandis qu'en présence d'alcali ou de base tertiaire, on aboutit à la déchlorhydratation totale avec formation des esters de l'acide éthènesulfonique, $CH_2=CHSO_3R$ (4).

Plusieurs procédés, consignés dans des brevets français [(1), (2), (3)], nous ont permis d'obtenir les chloro-2 éthanesulfonates d'alkyle directement à partir de l'acide chloréthanesulfonique. La connaissance d'un brevet russe (5) se rapportant à l'une des méthodes publiées antérieurement nous incite à faire connaître, par cette Note, l'essentiel de nos travaux.

Le diazométhane réagit bien avec l'acide chloréthanesulfonique, mais il ne conduit qu'à l'ester méthylique, $ClCH_2CH_2SO_3CH_3$ (2). Les ortho esters et, en particulier, les orthoformiates, peuvent donner aussi les esters sulfoniques à partir de l'acide lui-même. C'est ainsi que, par cette méthode assez récente (6), nous avons pu préparer notamment les chloro-2 éthanesulfonates de méthyle, d'éthyle, de *n*-propyle, de *n*-butyle et de *n*-amyle, produits doués de propriétés légèrement vésicantes (2).

Prenant pour hypothèse que l'alkylation des acides sulfoniques par les ortho esters est due à la scission facile de ces derniers en milieu acide fort, on a essayé d'autres réactifs du même type, tels que les orthoborates et les chloroformiates.

Ainsi, la seconde méthode que nous avons proposée (3), pour la préparation des chloréthanesulfonates d'alkyle et d'aryle et d'autres alcanesul-

fonates, consiste en l'acidolyse des borates d'alkyle par les acides sulfoniques :



$$3\,RSO_3H + B(OR')_3 \rightleftharpoons 3\,RSO_3R' + H_3BO_3.$$

Enfin, le troisième procédé qui s'est avéré le plus intéressant consiste à faire réagir les acides sulfoniques avec les chloroformiates d'alkyle et d'aryle, d'après le schéma :



$$RSO_3H + ClCO_2R' \rightarrow RSO_3R' + CO_2 + HCl$$

Cette méthode, compte tenu de sa facilité de mise en œuvre et des rendements en produit, est incontestablement la meilleure, à l'heure actuelle, pour obtenir les esters de l'acide chloréthanesulfonique; elle a été généralisée à la préparation d'esters d'autres acides, tels que ceux des acides méthane éthane, éthène et *p*-toluène sulfoniques. Au point de vue industriel, cette voie est également à retenir car les chloroformiates sont des réactifs peu coûteux, faciles à préparer par réaction du phosgène avec les alcools et les phénols.

La réaction est mise en œuvre, avec ou sans solvant, entre 80 et 90°, en série aliphatique, vers 110°, en série aromatique, avec un excès ou non de chloroformiate. L'isolement des produits varie avec la nature des esters. Pour les esters aliphatiques, la rectification permet d'isoler successivement le chloroformiate non transformé, l'ester sulfonique, et, éventuellement, l'acide sulfonique n'ayant pas réagi. Avec les esters aromatiques, le milieu réactionnel est traité à l'eau, puis le produit, extrait avec un solvant (éther ou benzène), est rectifié ou cristallisé. L'acide sulfonique non transformé présent dans la phase aqueuse, est récupéré par rectification, après élimination de l'eau.

On donne ci-dessous un exemple de la technique opératoire pour la préparation du méthanesulfonate d'éthyle.

A 2 moles (217 g) de chloroformiate d'éthyle, on ajoute progressivement 1 mole (96 g) d'acide méthanesulfonique, puis on chauffe le mélange plusieurs heures à 90° (dégagement de HCl). Après avoir éliminé par distillation, à la pression atmosphérique, le chloroformiate d'éthyle en excès, on isole l'ester par rectification sous vide, puis l'acide n'ayant pas réagi; taux de transformation global 80 %, Rdt 88 %.

Le procédé, appliqué aux acides méthanesulfonique, éthanesulfonique, éthènesulfonique, chloréthanesulfonique et *p*-toluènesulfonique, permet d'obtenir les esters correspondants avec de bons rendements. A titre d'exemple, on mentionnera la préparation des esters suivants : méthanesulfonates de méthyle, $CH_3SO_3CH_3$ (3), d'éthyle, $CH_3SO_3C_2H_5$ (3), de phényle, $CH_3SO_3C_6H_5$ [(3), (9), (10)]; éthanesulfonatcs de méthyle, $C_2H_5SO_3CH_3$ [(3), (11)], d'éthyle, $C_2H_5SO_3C_2H_5$ [(3), (11)]; éthènesulfonate de méthyle, $CH_2{=}CH{-}SO_3CH_3$ (7); *p*-toluènesulfonate d'éthyle, $C_7H_7SO_3C_2H_5$ [(12), (13)];

chloro-2 éthane sulfonates-1 de méthyle, $ClCH_2CH_2SO_3CH_3$ (3), d'éthyle, $ClCH_2CH_2SO_3C_2H_5$ (3), de *n*-propyle, $ClCH_2CH_2SO_3C_3H_7$ (3), de phényle, $ClCH_2CH_2SO_3C_6H_5$; ce dernier, $É_{0,3}$ 120-130°, n_D^{20} 1,5378, contient un peu de carbonate de phényle formé dans la préparation.

Ayant à notre disposition quelques esters de l'acide chloréthanesulfonique, préparés par l'une des méthodes mentionnées, on a examiné certaines de leurs propriétés.

Les esters aliphatiques sont légèrement solubles dans l'eau et lentement hydrolysés. Comme tous les esters sulfoniques, ce sont de bons agents d'alkylation, en particulier des alcools qu'ils transforment en éthers-oxydes. D'autre part, la quaternisation des bases tertiaires se produit par la fonction sulfonyle et non par l'halogène; en effet, on obtient uniquement les chloréthanesulfonates de la N-diméthylaniline, de la N-diéthylaniline, de la pyridine et de la quinoléine, par exemple, sans qu'il y ait déchlorhydratation en les éthènesulfonates correspondants,



$$ClCH_2CH_2SO_3R + N(R')(R'')(R''') \rightarrow ClCH_2CH_2SO_3^-\overset{+}{N}(R)(R')(R'')(R''').$$

Le chlore, dans ces sulfonates d'alkyle, se trouve être ainsi beaucoup moins mobile que dans le chlorure de chloro-2 éthanesulfonyle-1, $ClCH_2CH_2SO_2Cl$, lequel fournit facilement, avec les bases pyridiques, le chlorure d'éthènesulfonyle, $CH_2{=}CH{-}SO_2Cl$, et ses sels quaternaires [(7), (8)].

A titre indicatif, on donne les caractéristiques de quelques sels quaternaires obtenus avec les chloroéthanesulfonates de méthyle, d'éthyle et de *n*-propyle.

Dérivés du chloro-2 éthanesulfonate-1 de méthyle. — Chloréthanesulfonates de :

N-triméthylanilinium, $ClCH_2CH_2SO_3^-\overset{+}{N}(CH_3)_3C_6H_5$, aiguilles blanches, non hygroscopiques, F_{inst} 186°;

N-méthylpyridinium, $ClCH_2CH_2SO_3^-(\overset{+}{N}C_5H_5)(CH_3)$, aiguilles blanches très hygroscopiques, F_{inst} 64°.

Dérivés du chloro-2 éthanesulfonate-1 d'éthyle. — Chloréthanesulfonates de :

N-diméthyléthylanilinium, $ClCH_2CH_2SO_3^-\overset{+}{N}(CH_3)_2(C_2H_5)C_6H_5$, cristaux roses, très hygroscopiques, F_{inst} 58-60°;

N-triéthylanilinium, $ClCH_2CH_2SO_3^-\overset{+}{N}(C_2H_5)_3C_6H_5$, huile violette, hygroscopique, n_D^{24} 1,5207;

N-éthylpyridinium, $ClCH_2CH_2SO_3^-(\overset{+}{N}C_5H_5)(C_2H_5)$, aiguilles blanches, hygroscopiques, F_{inst} 68°;

N-éthylquinoléinium, $ClCH_2CH_2SO_3^-(\overset{+}{N}C_9H_7)(C_2H_5)$, cristaux orangés, hygroscopiques, F_{inst} 116-118°.

Dérivé du chloro-2 éthanesulfonate-1 de n-propyle. — Chloréthanesulfonate de N-diméthyl (*n*) propylanilinium, $ClCH_2CH_2SO_3^-\overset{+}{N}(CH_3)_2(C_3H_7)(C_6H_5)$, cristaux blancs rosés, très hygroscopiques, F_{inst} 66°.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) A. Étienne et J. Vermont (Produits chimiques Péchiney-Saint-Gobain), Brevet français n° 1.475.830 (21 février 1966).

(2) A. Étienne, J. Vincent et J. Vermont (Produits chimiques Péchiney-Saint-Gobain), Brevet français n° 1.534.046 (15 juin 1967).

(3) A. Étienne et J. Vincent (Produits chimiques Péchiney Saint-Gobain), Brevet français n° 1.574.195 (30 mai 1968).

(4) H. Distler, *Angew. Chem.*, Internat. Edit., 4, 1965, p. 300.

(5) V. V. Gertsev, Brevet russe n° 234.398 (10 juillet 1969, appl. 9 novembre 1966); *Chem. Abstr.*, 70, 1969, 105.962.

(6) J. Preston et H. G. Clark, Brevet américain n° 2.928.859 (15 mars 1960); *Chem. Abstr.*, 55, 1961, 3522.

(7) C. S. Rondestvedt Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1926.

(8) A. Rieche et E. Naumann, *J. prakt. Chem.*, (4), 9, 1959, p. 108.

(9) B. Helferich et P. Papalambrou, *Ann. Chem.*, 551, 1942, p. 235; *Chem. Abstr.*, 37, 1943, 5041.

(10) L. Field et P. H. Settlage, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1222.

(11) A. Simon, H. Kriegsmann et H. Dutz, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 2378.

(12) W. Pritzkow et K. H. Schoeppler, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 834.

(13) G. P. Gibson, *J. Chem. Soc.*, 1925, p. 48.

(Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin*, 75-*Paris*, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation de nitrophénylhydrazones α-méthyléniques par l'anhydride sélénieux.* Note (*) de MM. **Frédéric Venien** et **Claude Mandrier**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction de nitrophénylhydrazones α-méthyléniques (acycliques ou cycliques) avec SeO_2 fournit, soit une hydrazone α-carbonylée lorsque le carbone en β de l'hydrazone ne porte pas d'hydrogène, soit une hydrazone α, β-éthylénique dans le cas contraire. Il se forme des produits secondaires, parmi lesquels on a isolé des hydrazones α-éther ou α-acétal correspondant à l'alcool utilisé comme solvant.

Dans le cadre d'une étude de produits de condensation des nitrophénylhydrazines sur des composès α-dicarbonylés, nous avons été amenés à préparer par une synthèse univoque des nitrophénylhydrazones α-carbonylées. Nos études sur les nitrophénylhydrazones et en particulier des mesures de pK ([1]) ont montré que l'effet électroattracteur du groupe nitrophénylhydrazo est deux à trois fois plus faible que celui du groupe carbonyle. Pensant que l'effet attracteur était cependant suffisant pour permettre des

Tableau I.

$$\underset{(1)}{\begin{matrix} R \\ R'-CH_2 \end{matrix}\!\!>C=N-NH-C_6H_4-Y} \longrightarrow \underset{(2)}{\begin{matrix} R \\ R'-CO \end{matrix}\!\!>C=N-\cdots} + \textit{bis-hydrazone} + x \quad (4)$$

R.	R'.	Y.	Solvant.	Temps (h).	Produits obtenus.	Rdt % ([1]).
H	H	di-NO_2	Éthanol	30	1-2-4-*x*	Trace
CH_3	H	*p*-NO_2	»	30	1-2-4	10
		di-NO_2	»	30	1-2-4	40
$(CH_3)_3C$	H	*o*-NO_2	»	20	1-2	70
		p-NO_2	»	8	1-2	90
		di-NO_2	»	20	1-2	80
p—X Φ, X = CH_3O, CH_3, H, F, Cl, Br, CN, NO_2	H (*)	*o*-NO_2 (**)	Divers alcools	Variable suivant alcool	1-2-4-*x*	30
		p-NO_2	Éthanol	15	1-2	80
		di-NO_2	Acide acétique	2	1-2	70
H	Φ	di-NO_2	Éthanol + Acide acétique	30	1-2-*x*	10
Φ	$pCH_3O\Phi$	di-NO_2	Acide acétique	40	1-2-*x*	10
Φ	CH_3	di-NO_2	»	Obtention d'un mélange complexe		
Φ	C_2H_5	di-NO_2	»			

(*) Pour les dérivés d'acétophénones nous avons donné des rendements et des temps de réaction moyens; la réaction est notoirement plus longue pour les substituants attracteurs; pour X = NO_2 on isole à côté des traces de produit 2, la *p*-NO_2 acétophénone.

(**) Pour Y = *o*-NO_2 l'un des produits *x* est l'acétal de l'alcool utilisé comme solvant; son rendement est de l'ordre de celui de 2, et le temps de réaction dépend de l'alcool (MeOH, 60 h; EtOH, 20 h; BuOH, 5 h).

TABLEAU II.

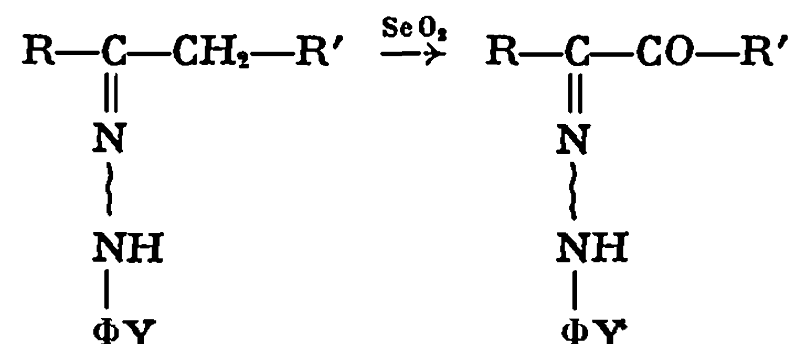
(1) → (3) + (2) + x

Cycle.	Y.	Solvant.	Temps (h).	Produits obtenus.	Rdt % (2) ou (3).
	di-NO_2	Méthoxy-éthanol	120	1–3	20
		Méthoxy-éthanol + Acide acétique	70	1–3	30
	o-NO_2	Acide acétique	6	1–2	10
	p-NO_2	»	6	1–2	10
	di-NO_2	»	12	2	95
	di-NO_2	Méthoxy-éthanol	120	1–3	10
Me	di-NO_2	Diglyme	10	1–3	15
	di-NO_2	Acide acétique	60	1–3	10
Me, Me	di-NO_2	Acide acétique	12	1–3	5
	di-NO_2	Acide acétique	70	Diphényl 3.3 indanedione	–
		Méthoxy-éthanol + Acide acétique	140	1–2–*x* (*)	25
Me Me	di-NO_2	Méthoxy-éthanol	110	1–*x* (**)	
		Méthoxy-éthanol + Acide acétique	170	1–2	30

(*) (1) et (2) n'ont pu être séparés, (2) est identifié par rapport à un échantillon pur.

(**) *x* est [Me Me ... $O-CH_2-CH_2-O-CH_3$, H] (F 158°C), Rdt 20 %.

réactions d'oxydations analogues à celles obtenues avec des cétones, nous avons essayé d'appliquer aux hydrazones certaines de ces réactions. Nous avons ainsi obtenu par la méthode Kerfanto (2) des hydrazones α-carbonylées de phénylglyoxals comme nous avions obtenu les phénylglyoxals correspondants (3). Nous avons également essayé d'utiliser la propriété de l'anhydride sélénieux d'oxyder sélectivement en α d'un groupe activé, pour obtenir des hydrazones α-carbonylées, suivant le schéma



Y = o-NO_2, p-NO_2 ou o, p-di-NO_2.

Nos différents essais ont porté sur des hydrazones : cycliques ou acycliques; les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II.

Les résultats montrent que lorsque les composés ne possèdent pas de méthylène en β de la fonction hydrazone, on obtient une hydrazone α-carbonylée, alors que lorsque l'enchaînement $—CH_2—CH_2—$ existe en α du groupe hydrazone, on obtient une hydrazone α, β-éthylénique ou un mélange complexe. Seuls les dérivés du camphre font exception à cette règle : la conformation bloquée des cycles empêche en effet la formation d'une liaison éthylénique. Le mécanisme établi par Corey et Schaefer (4) pour l'oxydation des cétones par SeO_2 semblerait pouvoir s'appliquer aux hydrazones et permettrait d'expliquer la formation de ces deux principaux dérivés

La réaction, qui a toujours lieu quelle que soit l'hydrazone, est suivie par C.C.M. et fournit plusieurs composés dont les principaux ont, seuls, été isolés.

Les structures ont été établies par les méthodes physique usuelles (Infrarouge, Ultraviolet, R.M.N.) et, lorsque cela a été possible, par comparaison avec des échantillons obtenus par d'autres voies.

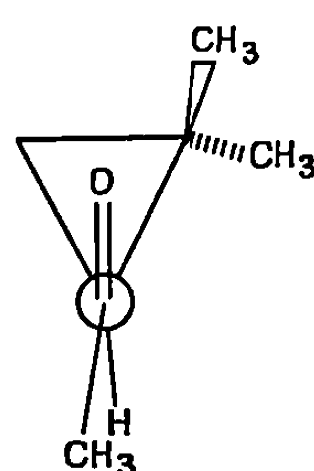
(*) Séance du 9 février 1970.
(1) F. Venien, *Thèse de 3e cycle*, Rennes, juin 1967.
(2) M. Kerfanto, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3544.
(3) F. Venien, A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1650.
(4) E. J. Corey et J. P. Schaefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959; p. 918.

(Service des Recherches
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)*

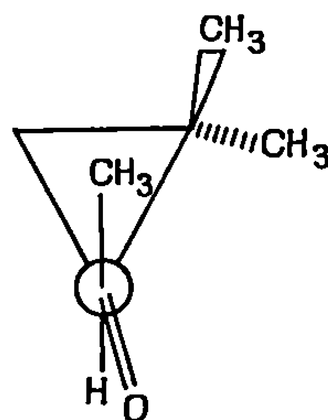
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'addition d'organométalliques sur le diméthyl-*1.1 *acétyl-*2 *cyclopropane. Corrélation par réaction de Simmons-Smith.* Note (*) de MM. **François Rocquet, Alain Sevin** et **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition d'organométalliques et d'hydrure sur le diméthyl-1.1 acétyl-2 cyclopropane s'effectue avec une forte stéréosélectivité (alcool érythro prépondérant pour R = alcynyle, et thréo pour R = H). La stéréoisomérie des alcools secondaires est établie au moyen de la réaction de Simmons-Smith.

La stéréochimie d'addition d'organométalliques aux cétones α-cyclopropaniques présentant un centre d'asymétrie a été peu étudiée. Des condensations d'organométalliques variés ont été effectuées sur le diméthyl 1.1 acétyl-2 cyclopropane sans détermination de la stéréoisomérie (1). La conformation des α-eyelopropyleétones a été largement discutée [(2), (3), (4)], et une conformation « S *cis* » préférentielle a été démontrée.



" S cis " 70 %



" S trans " 30 % (2)(3)

I

La forme « S *cis* » est stabilisée par recouvrement des orbitales π du carbonyle avec des orbitales σ du cycle cyclopropanique. Une conjugaison analogue du cyclopropane avec une orbitales Sp 2 vacante a été étudiée dans le cas du cation α-cyclopropyle (5).

TABLEAU I.

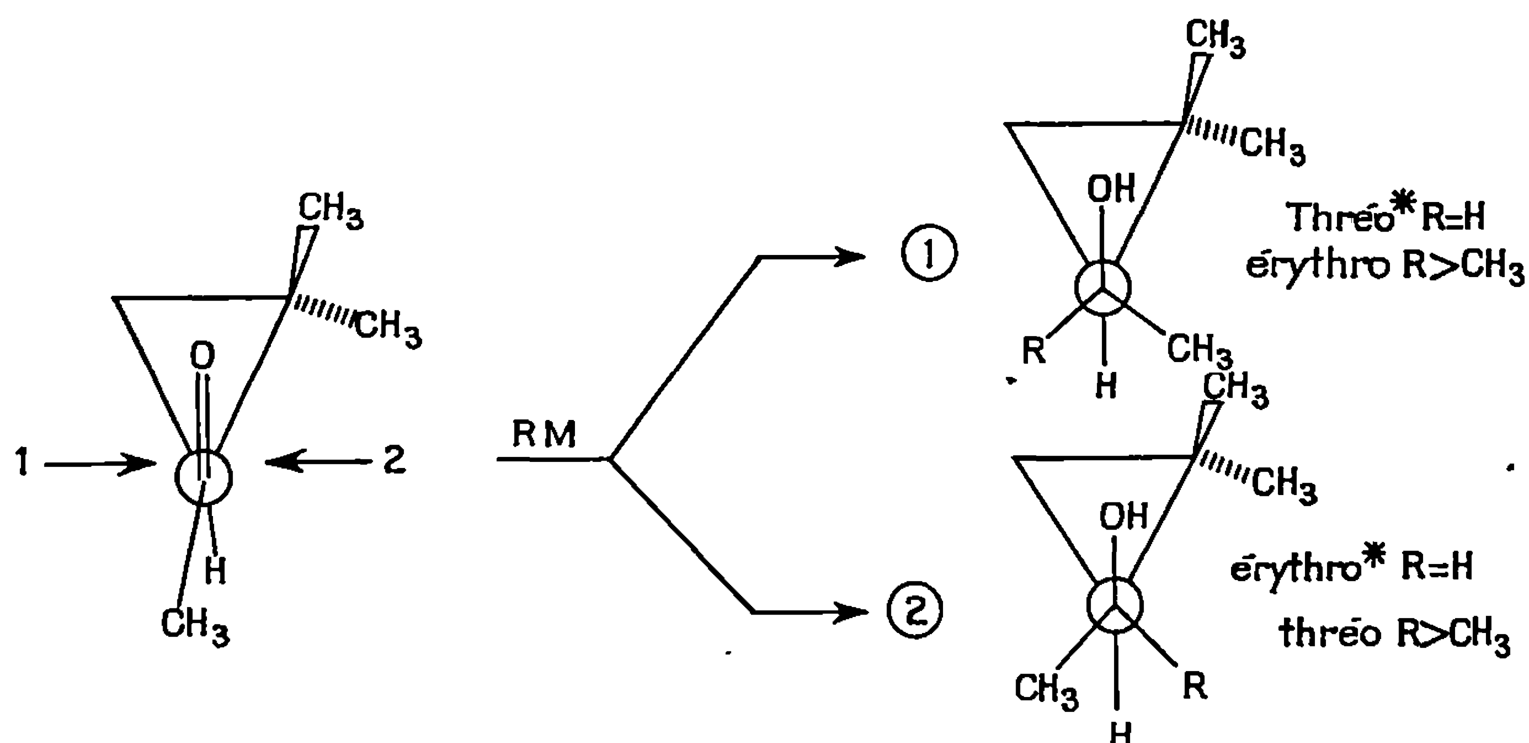
	R M.	Solvant.	T (°C).	Rdt (%).	% alcool 1 (*).	% alcool 2 (*).
1.	$LiAlH_4$	$(C_2H_5)_2O$	—60	50	90	10
2.	HC≡C—MgBr	T.H.F.	25	60	85	15
3.	HC≡CH/KOH	T.H.F. N.M.P. (**) 50 % 50 %	25	50	30	70
4.	CH_3—C≡C—MgBr	T.H.F.	25	60	85	15
5.	C_2H_5MgBr	T.H.F.	25	80	(***)	(***)

(*) Les pourcentages ont été déterminés par c. p. p. v. (colonne de diéthylène-glycol-succinate 15 %, longueur : 6 m; T : 125° C; « Aérograph » 200), et en R.M.N., solvant D.M.S.O. D 6, solution 0,2 M.

(**) N.M.P. : N-méthylpyrolidone; conditions d'équilibration : 24 h de réaction.

(***) Les diastéréoisomères ne peuvent être dosés, ni par c. p. p. v., ni séparés en R.M.N.

Le cours stérique de l'addition d'organométalliques et de l'hydrure semble être gouverné essentiellement par les facteurs stériques. En effet, pour la conformation « S *cis* » prédominante, le carbonyle présente deux faces d'encombrement très différent, le méthyle en *cis* encombrant la face 2. Les résultats du tableau I mettent en relief une attaque par la face 1, largement prépondérante.



(*) Cette représentation, donnée pour la nomenclature en respectant l'ordre de préséance de Cahn, Ingold et Prelog, ne présume en rien des conformations.

La configuration relative des alcools secondaires peut être établie par réaction de Simmons-Smith. La formation de cyclopropanes à partir d'alcools α-éthyléniques est stéréospécifique. Ce dernier point, mettant en évidence la participation du groupe hydroxyle dans l'état de transition, a été bien établi en série cyclanique [(6), (7), (8)].

Le méthyle-4 pentène-3 ol-2 peut conduire à un couple de diastéréoisomères :



L'état de transition (3) est nettement défavorisé par suite de la contrainte A^{1-3} (9) entre les deux méthyles. La formation de cyclopropane apparaît stéréospécifique [suivant (4)] et l'isomère érythro unique est obtenu avec un rendement supérieur à 80%. L'extension de cette réaction permet l'obtention de isomères minoritaires lors de l'addition d'hydrure.

Ce genre de stéréospécificité a été signalé pour l'époxydation de tels systèmes ([10]). Les alcynols de cette série peuvent être reliés aux alcools secondaires : en c. p. p. v. sur colonne polaire, l'isomère cinétique majoritaire est systématiquement le moins retenu (pour $R = H^-$, HC≡C—, CH_3—C≡C—); en R. M. N. le déplacement chimique de l'hydroxyle du produit majoritaire est inférieur à celui du produit minoritaire.

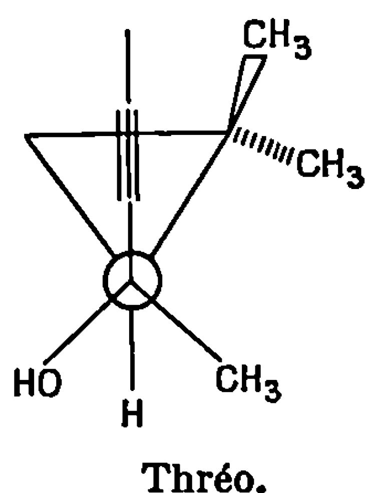
TABLEAU II.

R.	δ OH (10^{-6}). Alcool 1.	Alcool 2.	Temps de rétention. Alcool 1.	Alcool 2.	T(°C).
H—.............	4,23 (*)	4,27 (*)	10 mn	11 mn 30 s	100
HC≡C—.........	5,01	5,11	26 »	27 mn	120
CH_3—C≡C—.....	4,74	4,95	22 mn 40 s	24 mn 40 s	120

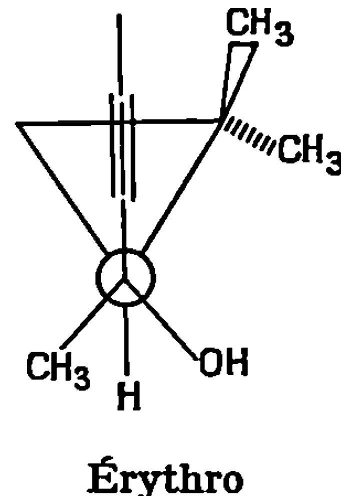
(*) Doublet J = 4,5 Hz.

Les temps de rétention sur colonne polaire ([11]) ainsi que le déplacement chimique de l'hydroxyle dans le deutériodiméthylsulfoxyde ([12]) ont été reliés à l'encombrement stérique au voisinage de l'hydroxyle. Dans un couple de diastéréoisomères, celui qui possède l'hydroxyle le plus encombré a le temps de rétention le plus court et un déplacement relatif du signal de l'hydroxyle vers les champs forts. En conséquence, l'hydroxyle de l'alcool 1 devrait être le plus encombré.

Les conformations ci-dessous des alcools α-cyclopropaniques proposées par Julia et coll. ([13]), compte tenu de la faible exigence stérique du groupement acétylénique ou du proton, apparaissent justifiées pour ce type de molécules :



Thréo.



Érythro

Une telle conformation n'est plus possible pour $R = C_2H_5$, et dans ce cas, l'hydroxyle se trouvant plutôt en regard du cyclopropane, aurait un encombrement sensiblement identique dans les deux cas.

L'étude d'autres systèmes cyclopropaniques est en cours.

(*) Séance du 9 février 1970.

([1]) M. JULIA, S. JULIA et J. AMAURIC DU CHAFFAUT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1735.

([2]) *a.* J. L. PIERRE, *Thèse*, Grenoble, 1966; *b.* J. L. PIERRE et P. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1690.

([3]) J. SEYDEN-PENNE, P. ARNAUD, J. L. PIERRE et M. PLAT, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3719.

([4]) J. SEYDEN-PENNE et Y. STRZALKO, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 604.

([5]) P. V. RAGUE-SCHLEYER et V. BUSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5880 et références citées.

([6]) Y. ARMAND, R. PERRAUD, J. L. PIERRE et P. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1893.

([7]) J. H. H. CHAN et B. RICKBORN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6406.

([8]) W. G. DAUBEN et G. H. BEREZIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 468.

([9]) F. JOHNSON, *Chem. Rev.*, 68, n° 4, 1968, p. 375.

([10]) J. L. PIERRE, P. CHAUTEMPS et P. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1317.

([11]) S. WINSTEIN et N. HOLNES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5562.

([12]) O. L. CHAPMAN et R. W. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1256.

([13]) M. JULIA, S. JULIA, B. STALLA-BOURDILLON et C. DESCOINS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2533.

(*Équipe de Recherche du C.N.R.S.* n° 11,
associée au Laboratoire de Recherche
de Chimie organique,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

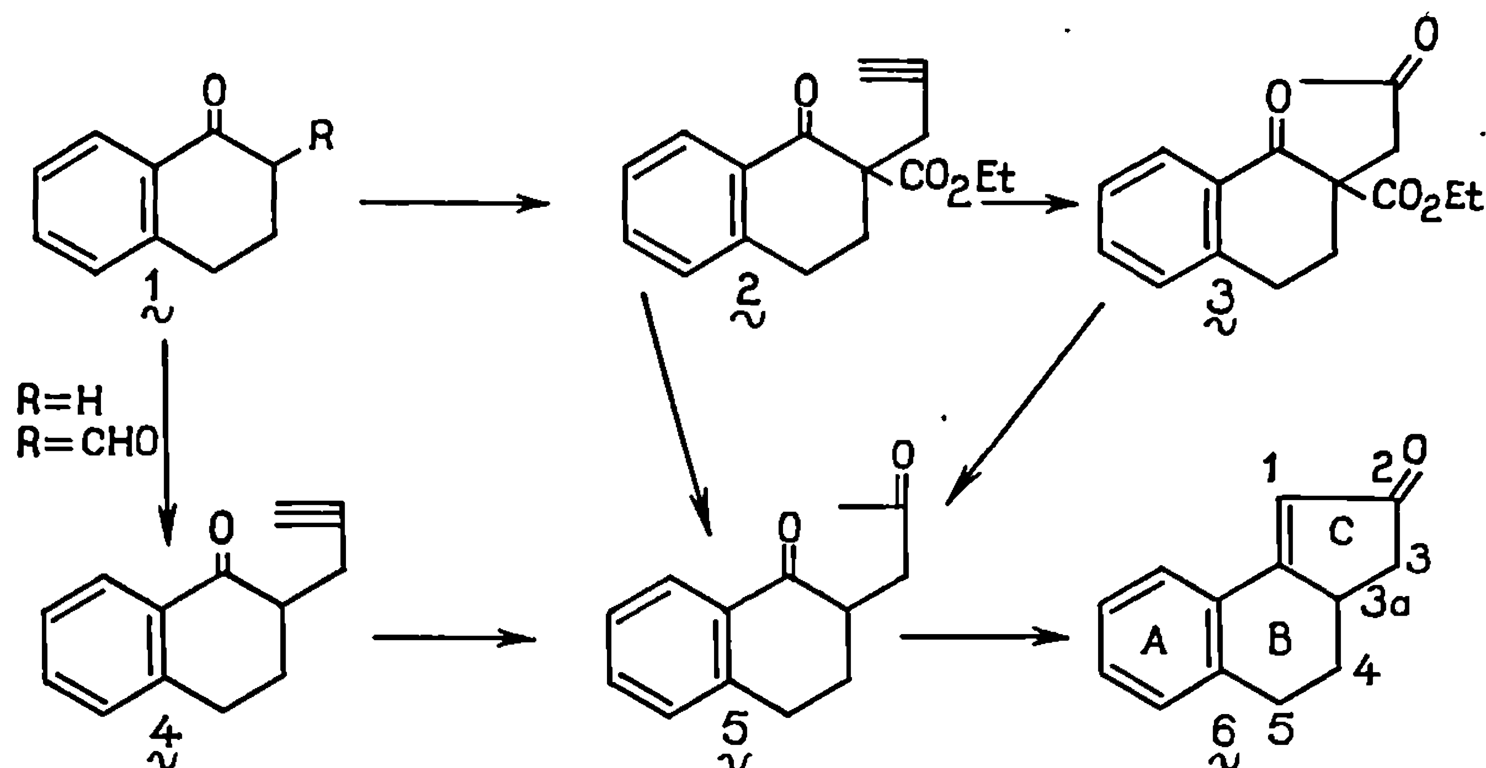
 C. R. Acad. Sc. Paris, t. 270 (2 mars 1970).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions modèles relatives à la synthèse totale de la vératramine. Construction du cycle* C : *Nouvelles synthèses de la* 3*a*H-*tétrahydro*-2.3.4.5 *benz* (*e*) *indénone*-2. Note (*) de MM. **Éric Brown** et **Joël Touet**, présentée par M. Henri Normant.

La 3 *a*H-tétrahydro-2.3.4.5 benz (e) indénone-2 a été préparée par alcoylation au moyen du bromure de propargyle de la tétralone-1 (ou de certains de ses dérivés substitués en α du carbonyle), suivie d'une hydratation de la triple liaison et d'une crotonisation intramoléculaire de la dione intermédiaire.

La vératramine, dont la synthèse fait l'objet de nos travaux, comprend notamment un système tétracyclique ABCD, du type C-nor D-homostéroïde. Nous pensons pouvoir effectuer la synthèse de ce système tétracyclique en passant par l'intermédiaire d'une *benz* (*e*) *indénone*-2 convenable, analogue du composé 6, et qui fournirait le squelette des cycles A, B et C.

Dans un premier stade, nous nous sommes efforcés de mettre au point une construction du cycle C et à titre de réactions modèles, nous avons cherché de nouvelles voies d'accès à la 3*a*H-*tétrahydro*-2.3.4.5 *benz* (*e*) *indénone*-2 (6), dont une synthèse avait déjà été décrite par Wilds ([1]) en 1946. Cet auteur avait obtenu la benz (e) indénone-2 (6) avec un rendement de 50% par condensation de la bromo-2 tétralone-1 sur l'acétylacétate d'éthyle en deux étapes. Il nous a paru souhaitable d'étudier d'autres méthodes, afin de préparer la cétone 6 avec de meilleurs rendements. Nous indiquons ci-après les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine



En traitant le sel de sodium de l'hydroxyméthylène-2 tétralone-1 (1, R = CHO) par le bromure de propargyle dans le benzène [méthode d'alcoylation de Sen et Mondal ([2])], suivi d'un traitement en milieu alcalin, on obtient la (propyne-2 yl)-2 tétralone-1 (4) avec un rendement de 85-90%.

Le composé 4 a été obtenu avec des rendements semblables par alcoylation directe de la tétralone 1 (R = H) par le bromure de propargyle en présence de *t*-amylate de sodium selon la méthode de Conia ([3]), mais le composé 4, obtenu dans ces conditions, était contaminé par la tétralone-1 de départ et s'est avéré difficile à purifier.

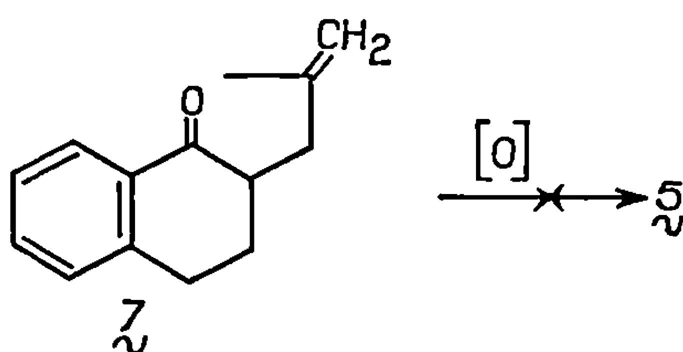
L'hydratation de la triple liaison de 4, conduite dans le méthanol en présence de sulfate mercurique et d'acide sulfurique ([4]) a fourni la dione 5 (Rdt 90%), F 50-51° en accord avec la littérature ([1]).

L'alcoylation du sel de sodium du β-céto-ester 1 (R = $CO_2C_2H_5$) par le bromure de propargyle, effectuée comme pour le composé 1 (R = CHO), a fourni *l'éthoxycarbonyl*-2 (*propyne*-2 *yl*)-2 *tétralone*-1 (2) avec un bon rendement. Ce dernier produit, hydraté de la même façon que 4 a conduit à l'ester dicétonique 3 (Rdt 85 %), lequel a d'ailleurs été obtenu avec un mauvais rendement par alcoylation directe du sel de sodium du β-cétoester 1 (R = CO_2Et) par la bromacétone. Le composé 3 a été décarbéthoxylé en milieu $CH_3CO_2H/HCl/H_2O$, pour donner la dione attendue 5 avec un mauvais rendement. Par contre, en traitant le composé 2 en milieu acide dans les mêmes conditions que 3, nous avons obtenu directement la dione 5 avec un rendement de 90%, mais cette voie d'accès a été abandonnée car la dione 5 ainsi préparée s'est avérée difficilement purifiable.

Par conséquent, il résulte de ce qui précède que la méthode *la plus avantageuse* pour préparer la dione 5 consiste à alcoyler l'hydroxyméthylène-2 tétralone-1 (1, R = CHO) par le bromure de propargyle en vue d'obtenir le composé 4, puis à hydrater la triple liaison de ce dernier.

La dernière étape, consistant à cycliser la dione 5 par crotonisation intramoléculaire est une réaction délicate. *En évitant rigoureusement toute entrée d'oxygène dans le ballon de la réaction*, la dione 5 fournit la benz (e) indénone-2 (6) avec un rendement de 80% par traitement à la potasse aqueuse à 5% à reflux pendant 6 h ([1]).

Dans le dessein d'étudier d'autres voies d'accès à la dione 5, on a cherché à alcoyler, mais sans succès, la tétralone-1 (1, R = H) par le dioxolanne de la bromacétone, en présence d'hydrure de sodium.



Par alcoylation directe de la tétralone-1 (1, R = H) par le chlorure de méthallyle en présence de *ter*-amylate de sodium dans le benzène, on obtient la *méthallyl*-2 *tétralone*-1 (7) avec un rendement de 90%. Malheureu-

sement, en dépit de nombreux essais effectués dans des conditions variées, nous n'avons pas pu obtenir la dione 5 attendue par oxydation de la double liaison vinylique de 7 selon la méthode de Lemieux et von Rudloff ([5]).

Caractéristiques essentielles des produits nouveaux décrits ci-dessus :

2 : $C_{16}H_{16}O_3$. — *Analyse* : calculé %, C 75,0; H 6,25; trouvé %, C 75,09; H 6,15. Liquide visqueux jaune, $É_{0,02}$ 100° (distillation moléculaire). Infrarouge (film) (cm^{-1}) : 2100 (f) (C≡C); 1730 (F) (CO d'ester); 1680 (F) (CO cétonique); 1600 (F) (C=C). RMN (CCl_4) (10^{-6}) : δ 1,15 (tr.) (CH_3 d'ester); δ 4,15 (quadr.) (CH_2 d'ester).

3 : $C_{16}H_{18}O_4$. — *Analyse* : calculé %, C 70,06; H 6,55; trouvé %, C 69,97; H 6,46. F = 64,5-65°,5, cristaux blancs (éther/éther de pétrole). Infrarouge (film) (cm^{-1}) : 1720 (F) et 1675 (F) (CO); 1600 (m) (C=C). R. M. N. (CCl_4) (10^{-6}) : δ 1,15 (tr.) (CH_3 d'ester); δ 2,15 (s) (—CO—CH_3); δ 2,9 (s) (—CH_2 —CO—); δ 4,1 (quadr.) (CH_2 d'ester).

4 : $C_{13}H_{12}O$. — *Analyse* : calculé %, C 84,78; H 6,54; trouvé %, C 84,76; H 6,48. F 49-51°, cristaux blancs (éther/éther de pétrole). Infrarouge (film) (cm^{-1}) : 2115 (f) (C≡C), 1675 (F) (C=O), 1600 (m) (C=C).

7 : $C_{14}H_{16}O$. — *Analyse* : calculé %, C 84,0; H 8,0; trouvé %, C 83,70; H 8,0. Liquide, $É_{0,1}$ 75-80° (distillation moléculaire). Infrarouge (film) (cm^{-1}) : 3 080 (m) (C=CH_2); 1680 (m) (C=O); 1600 (F) (C=C). R. M. N. (CCl_4) (10^{-6}) : δ 1,65 (doublet) (CH_3); δ 4,7 (m) (CH_2 vinylique).

(*) Séance du 9 février 1970.

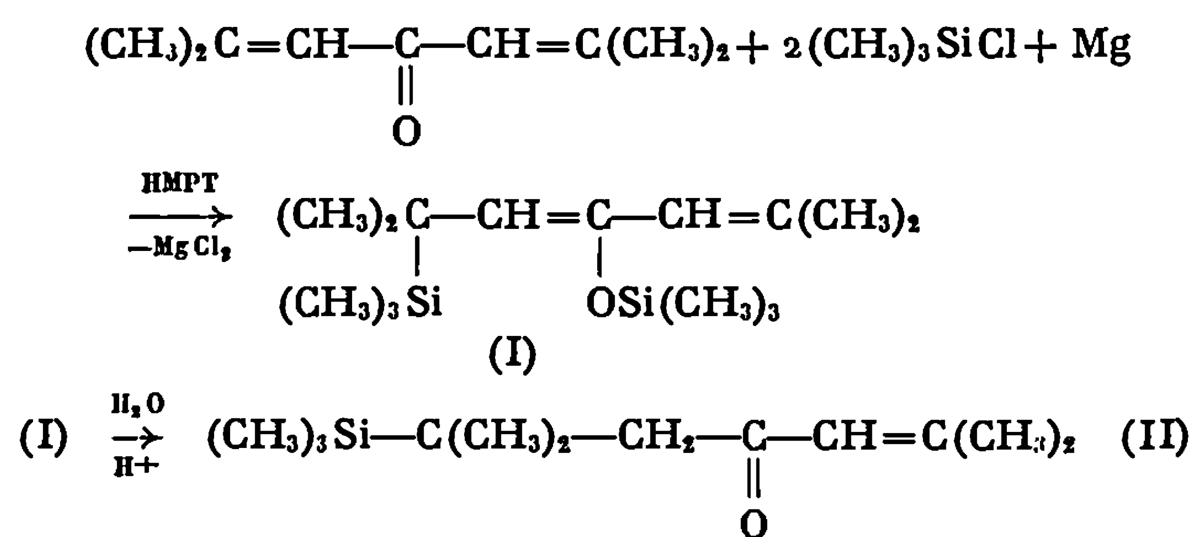
([1]) A. L. Wilds et J. A. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 86.
([2]) H. K. Sen et K. Mondal, *J. Ind. Chem. Soc.*, 5, 1928, p. 609.
([3]) J. M. Conia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 537.
([4]) W. J. Hickinbottom, *Reactions of Organic Compounds*, Longmann, London, 1959, p. 66.
([5]) R. U. Lemieux et E. von Rudloff, *Can. J. Chem.*, 33, 1955, p. 1701 et 1710.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Centre Universitaire,
route de Laval,
72-*Le Mans, Sarthe.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Silylation de la phorone par le triméthylchlorosilane en présence de magnésium.* Note (*) de MM. **Raymond Calas** et **Jacques Dunoguès** [1], présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que l'action du triméthylchlorosilane sur la phorone en présence de magnésium, dans l'hexaméthylphosphorotriamide, conduit à un dérivé de double silylation en 1-4 du système conjugué donnant par hydrolyse la cétone β-siliciée correspondante.

L'action de chlorosilanes sur les liaisons $>C=O$ et $>C=C<$ activées en présence de magnésium au sein d'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), nous a permis de créer des liaisons Si—C selon une méthode simple [[2], [3], [4]]. Toutefois nous n'avions jusqu'ici appliqué cette méthode qu'à des dérivés aromatiques. Nous avons étendu cette réaction à la série aliphatique et réalisé, dans le cas de la phorone, les réactions suivantes :



$$(CH_3)_2C=CH—C(=O)—CH=C(CH_3)_2 + 2(CH_3)_3SiCl + Mg \xrightarrow[-MgCl_2]{HMPT} (CH_3)_2C(Si(CH_3)_3)—CH=C(OSi(CH_3)_3)—CH=C(CH_3)_2 \quad (I)$$

$$(I) \xrightarrow[H^+]{H_2O} (CH_3)_3Si—C(CH_3)_2—CH_2—C(=O)—CH=C(CH_3)_2 \quad (II)$$

La cétone β-siliciée (II) a été réduite en cétone saturée correspondante.

Partie expérimentale. — Dans un ballon contenant une suspension de 12 g (0,5 at-g) de magnésium en poudre dans un mélange de 163 g (1,5 M) de triméthylchlorosilane et de 450 ml de HMPT, l'ensemble étant préalablement porté à 90°, nous introduisons, goutte à goutte, avec agitation, 69 g (0,5 M) de phorone dissoute dans 50 ml de HMPT. Une réaction exothermique se produit, mais nous maintenons la température à 80-90° pendant toute la durée de l'addition (2 h environ) puis pendant 5 h supplémentaires en continuant d'agiter. En laissant la réaction s'amorcer à température ambiante et en poursuivant l'opération comme ci-dessus, les résultats obtenus sont voisins. Après refroidissement, le milieu réactionnel mis en solution dans 400 ml d'éther est hydrolysé par de l'eau glacée puis lavé jusqu'à neutralité. L'opération doit être menée le plus rapidement possible, afin de limiter l'hydrolyse de la fonction énoxysilane. La solution est séchée et l'éther éliminé; puis nous recueillons, par distillation ($É_1$ 84-86°), 82 g d'un mélange d'environ 80 % de (I) et 20 % de (II); le rendement global est de 60 %.

Par chromatographie préparative nous avons isolé (I) pur (n_D^{20} 1,4644; d_4^{20} 0,852).

Ce composé a été identifié par spectrométrie de masse, infrarouge, R. M. N. ainsi que par microanalyse :

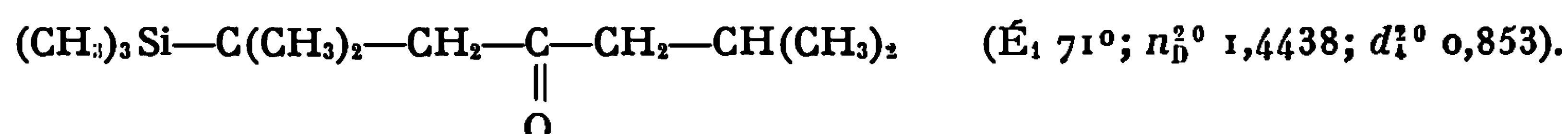
Calculé pour $C_{15}H_{32}OSi_2$ %, C 63,38; H 11,26; Si 19,71; trouvé %, C 63,38; H 11,37; Si 19,37.

Le pourcentage des isomères *cis* et *trans* n'a pas été déterminé.

Par hydrolyse acide prolongée, à froid, en milieu alcoolique homogène, (I) donne quantitativement la cétone β-siliciée correspondante (II) : $É_1$ 74-76°, n_D^{20} 1,4684; d_4^{20} 0,871. (II) a été identifié par spectrométrie de masse, infrarouge et R. M. N. ainsi que par microanalyse :

Calculé pour $C_{12}H_{24}OSi$ %, C 67,86; H 11,39; Si 13,22; trouvé %, C 67,60; H 11,46; Si 13,42.

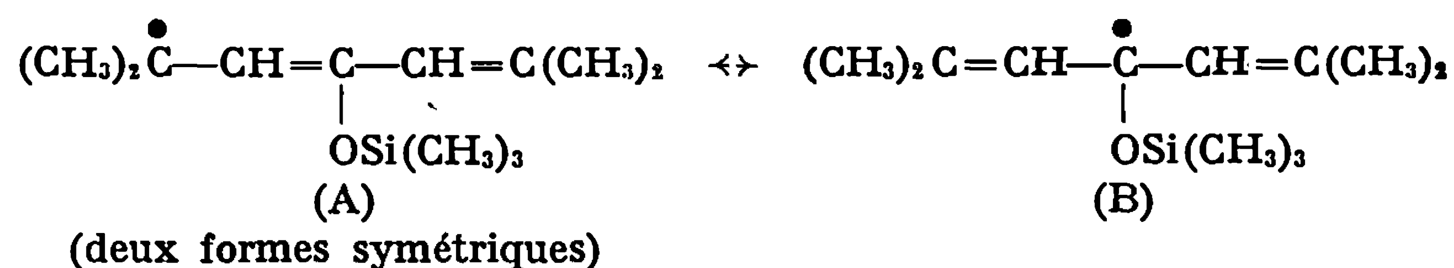
L'hydrogénation catalytique dans l'alcool absolu de (II) en présence de nickel de Raney conduit quantitativement à la cétone saturée de formule



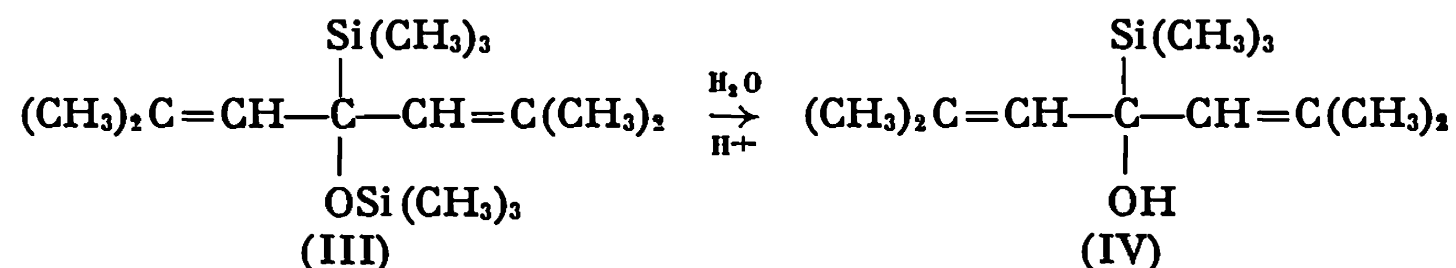
Calculé pour $C_{12}H_{26}OSi$ %, C 67,28; H 12,14; Si 13,08; trouvé %, C 67,42, H 12,18; Si 12,83.

Discussion. — Nous proposons le mécanisme suivant, comparable à celui que nous avons envisagé pour les cétones aromatiques (2) :

1° Formation en présence de magnésium d'un ion radical qui peut fixer un groupe triméthylsilyle pour donner le radical alcoxysilicié correspondant :



2° A partir de ce radical, il y aurait formation, toujours en présence de magnésium, d'un ion négatif (sans exclure la possibilité d'une liaison magnésium-carbone) qui fixerait un groupe triméthylsilyle en donnant (I) ou (III). Ce dernier, par hydrolyse, conduirait à l'homologue α-C-silicié de l'alcool tertiaire correspondant, comme nous l'avons observé dans le cas de cétones aromatiques :



L'étude physicochimique est en accord avec les formules (I) et (II) :

— En spectrométrie infrarouge, l'énoxysilane obtenu possède une bande d'absorption à 1635 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence ν(C=C)

des composés possédant la fonction $>C=\overset{|}{C}-OSi\lessdot$. Le spectre R. M. N. en accord avec (I) indique la présence de deux groupements $(CH_3)_2C\lessdot$ et de deux groupements —CH= différents, ce qui est en désaccord avec la formule (III).

— Le spectre infrarouge du composé obtenu après hydrolyse ne présente pas de bande d'absorption caractéristique des vibrations ν(O—H) des alcools, ce qui permet de rejeter (IV) et par conséquent (III). Par contre, ce spectre est caractérisé par deux bandes d'absorption à 1680 et 1610 cm^{-1} correspondant respectivement aux fréquences de vibration ν(C=O) et ν(C=C) d'une cétone α-éthylénique.

L'hydrogénation de la double liaison, qui supprime la conjugaison, amène la fréquence de vibration du carbonyle à 1708 cm^{-1}.

Le spectre R. M. N. du composé obtenu après hydrolyse confirme également la formule (II).

Ce travail montre que l'ensemble triméthylchlorosilane-magnésium-HMPT permet la création de liaisons Si—C par une méthode nouvelle à partir de composés non aromatiques. Nous envisageons l'extension de cette méthode aux autres dérivés carbonylés α-éthyléniques, ce qui offrirait une voie d'accès simple et rapide aux cétones, aldéhydes, acides et esters β-siliciés.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Jacqueline Gerval.

(2) R. CALAS, C. BIRAN, J. DUNOGUES et N. DUFFAUT, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 412.

(3) R. CALAS, J. DUNOGUES, C. BIRAN et N. DUFFAUT, *J. Organomet. Chem.*, 20, 1969, p. 22.

(4) J. DUNOGUES, R. CALAS et N. DUFFAUT, *J. Organomet. Chem.*, 20, 1969, p. 20.

(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Butanolides α-substitués : précisions sur le mode d'obtention de quelques alcoxy-2 butanolides-1.4.* Note (*) de MM. **Christian Daremon** et **René Rambaud**, présentée par M. Ivan Peychès.

L'action d'alcoolates de sodium sur le bromo-2 butanolide-1.4, menée en l'absence d'alcool, conduit essentiellement aux alcoxy-2 butanolides-1.4. La même réaction effectuée en présence de l'alcool correspondant, donne simultanément naissance à un époxy-2.4 butanoate d'alcoyle, lequel, sous l'action de la chaleur, se cyclise en hydroxy-2 butanolide-1.4.

A. Action d'alcoolates de sodium en milieu exempt d'alcool. — Le traitement en milieu éthéré, par un alcoolate de sodium, du bromo-2 butanolide-1.4 fraîchement distillé et préparé ainsi qu'il a été indiqué dans une Note précédente [1], mène, avec un rendement de l'ordre de 75 %, à l'alcoxy-2 butanolide-1.4 correspondant.

Au sein d'une suspension de M/5 d'alcoolate de sodium, exempt d'alcool, dans 200 ml d'éther anhydre, on verse goutte à goutte 33 g (M/5) de bromo-2 butanolide-1.4 tout en maintenant la température du milieu réactionnel à 0-5°, sous agitation constante. Après filtration du bromure de sodium formé et élimination de l'éther, l'alcoxy-2 butanolide-1.4 s'isole, par distillation sous vide, d'un reste d'halogénure intact. Le rendement est d'autant meilleur que la préparation a été menée à température plus basse et que le groupement alcoxylé mis en jeu est plus simple.

Les alcoxy-2 butanolides-1.4 se présentent sous la forme de liquides incolores qu'il est possible de conserver sous atmosphère inerte :

a. α-méthoxy : $É_{11}$ 99-99°,5; d_4^{22} 1,169; n_D^{22} 1,4393; R. M. mes. 26,15 (calc. 26,38).

b. α-éthoxy : $É_{15}$ 115-117°; d_4^{22} 1,115; n_D^{22} 1,4400; R. M. mes. 30,75 (calc. 31,00).

c. α-propoxy : $É_{10}$ 109-111°; $d_4^{22,5}$ 1,070; $n_D^{22,5}$ 1,4405; R. M. mes. 35,53 (calc. 35,62).

d. α-butoxy : $É_{10}$ 117-119°; d_4^{20} 1,053; n_D^{20} 1,4456; R. M. mes. 40,03 (calc. 40,24).

Leur structure est confirmée par l'étude de leurs spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

Analyses :

a. $C_5H_8O_3$, calculé %, C 51,72; H 6,94; O 41,34; mesuré %, C 50,99; H 6,93; O 42,08.

b. $C_6H_{10}O_3$, calculé %, C 55,37; H 7,74; O 36,89; mesuré %, C 55,31; H 7,70; O 36,68.

c. $C_7H_{12}O_3$, calculé %, C 58,31; H 8,39; O 33,30; mesuré %, C 58,12; H 8,35; O 33,40.

d. $C_8H_{14}O_3$, calculé %, C 60,73; H 8,92; O 30,35; mesuré %, C 60,62; H 8,86; O 30,49.

B. Action d'alcoolates de sodium en milieu alcoolique. — En présence de l'alcool correspondant à l'alcoolate utilisé, il se forme, dans les proportions relatives de trois molécules pour une, un mélange d'alcoxy-2 butanolide-1.4 et d'époxy-2.4 butanoate d'alcoyle. Il est possible, si l'on a pris le méthanol ou l'éthanol, de séparer ces produits entre eux et du bromo-2 butanolide intact. Par contre, dans le cas du propanol et du butanol, la proximité des points d'ébullition des constituants du mélange final rend toute séparation impossible autrement que par chromatographie en phase vapeur (colonne aux silicones fluorées; « Aérograph » 705; gaz vecteur : hélium).

Dans une solution de M/5 d'alcoolate de sodium dans l'alcool correspondant, on verse goutte à goutte 33 g (M/5) de bromo-2 butanolide-1.4 et l'on chauffe le mélange à reflux pendant 1 h. Après filtration du bromure de sodium formé et élimination de la majeure partie de l'alcool, le résidu est repris par l'éther puis, suivant les cas, soumis à distillation fractionnée ou chromatographie en phase vapeur.

Les époxy-2.4 butanoates d'alcoyle sont des liquides incolores, légèrement odorants, instables à l'humidité :

e. Époxy-2.4 butanoate de méthyle : $É_{11}$ 68-70°; n_D^{22} 1,4335; d_4^{22} 1,154; R. M. mes. 26,18 (calc. 26,38).

f. Époxy-2.4 butanoate d'éthyle : $É_{15}$ 82-84°; d_4^{20} 1,087; n_D^{20} 1,4303; R. M. mes. 30,94 (calc. 31,00).

g. Époxy-2.4 butanoate de propyle : $É_{10}$ 84-86°; d_4^{19} 1,057; n_D^{19} 1,4343; R. M. mes. 35,55 (calc. 35,62).

h. Époxy-2.4 butanoate de butyle : $É_{10}$ 96-98°, d_4^{19} 1,033; n_D^{19} 1,4363; R. M. mes. 40,06 (calc. 40,24).

Leur structure est également confirmée par l'étude de leurs spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

Analyses :

e. $C_5H_8O_3$, calculé %, C 51,72; H 6,94; O 41,34; mesuré %, C 50,33; H 6,97; O 42,70.

f. $C_6H_{10}O_3$, calculé %, C 55,37; H 7,74; O 36,89; mesuré %, C 54,99; H 7,86; O 36,93.

g. $C_7H_{12}O_3$, calculé %, C 58,31; H 8,39; O 33,30; mesuré %, C 58,09; H 8,22; O 33,66.

h. $C_8H_{14}O_3$, calculé %, C 60,73; H 8,92; O 30,35; mesuré %, C 59,86; H 9,02; O 31,08.

C. ACTION D'ALCOOLATES DE SODIUM EN MILIEU ALCOOLIQUE SUIVIE D'ACIDIFICATION. — La réaction étant effectuée d'une manière analogue à la précédente, le filtrat alcoolique est, après filtration du bromure de sodium, acidifié par HCl dilué et chauffé 1 h à reflux. Dans le mélange terminal, on note alors la présence, à côté de bromo-2 butanolide-1.4 et d'alcoxy-2 butanolide-1.4, d'hydroxy-2 butanolide-1.4. Ce dernier produit provient de la transformation de l'oxétanne formé durant la première phase de la préparation. Ce β-époxyde s'hydrate en effet, par chauffage en milieu acide dilué, en un dihydroxy-2.4 butanoate d'alcoyle, lequel, à son tour, se cyclise en lactone lors des opérations suivantes.

(*) Séance du 23 février 1970.

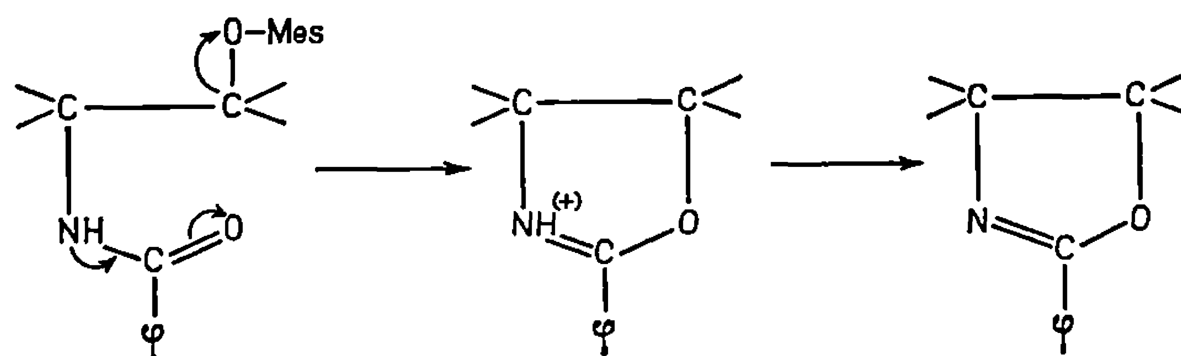
(1) C. DAREMON et R. RAMBAUD, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2028.

(École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Chimie organique I,
Groupe de Recherche sur la Réactivité
des Systèmes insaturés,
71, boulevard Côte-Blatin,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle en série décalinique* trans. *Cyclisation intramoléculaire des* N-*benzamido*-3 (*a*) *et* (*e*) O-*méthane sulfonate*-2 (*a*) *et* (*e*) trans *décahydronaphtalène.* Note (*) de M. **Christian Atard** et Mme **Renée Wylde**, transmise par M. Max Mousseron.

La comparaison des vitesses de cyclisation des dérivés N-benzoyl O-méthane sulfonate des 2-aminoalcools-2.3 de la série décalinique *trans* (*a-a*) et (*e-e*) permet de mettre en évidence le passage par un état de transition chaise-bateau dans cette dernière réaction.

La formation d'ion oxazolium par cyclisation intramoléculaire des N-benzoyl O-méthane sulfonate exige des conditions stériques permettant la participation du carbonyle de l'amide à l'élimination du méthane sulfonate [(1) à (6), (9)].



Ainsi le N-benzamido-3 (*e*) O-méthane sulfonate-2 (*e*) *trans* décahydronaphtalène traité par l'acétate de potassium conduit à la Δ_2 phényl-2 décaline (*trans* 2.3) 4.5 oxazoline ayant le C—N (*e*) et C—O (*a*). La même réaction de l'isomère diaxial donne l'oxazoline *cis* possédant le C—N (*a*). et C—O (*e*) (7). Dans ce dernier cas, la disposition des substituants est convenable pour permettre l'attaque par l'arrière du carbonyle de l'amide alors que dans l'isomère di (*e*) cette disposition ne convient pas. Aussi nous avons proposé le passage par un état intermédiaire chaise-bateau dans lequel les substituants sont convenablement placés (7). La comparaison des vitesses de réaction et les paramètres d'activation des deux isomères correspondants doivent justifier l'hypothèse de ce changement de géométrie.

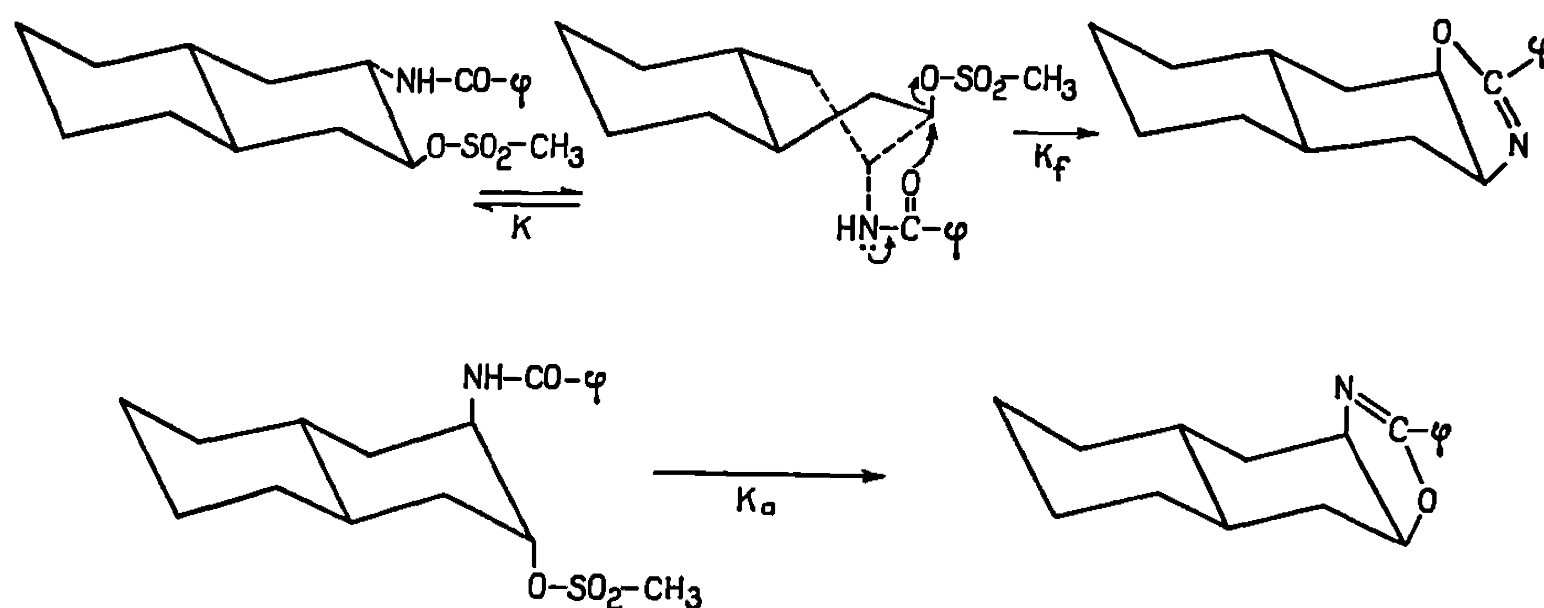
Dans le tableau I sont rassemblés les résultats expérimentaux trouvés au cours des cinétiques des deux isomères décaliniques et celui de l'amino-2 cyclohexanol *trans*.

Pour les trois composés étudiés, nous observons une vitesse de réaction indépendante de la concentration en acétate de potassium et correspondant à un mécanisme monomoléculaire. Comme le montre le tableau I, la vitesse de cyclisation de l'isomère *trans* décalinique di (*a*) est nettement

TABLEAU I.

	$K\,s^{-1}$ isomère *trans* cyclohexanique.	$K\,s^{-1}$ isomère di (*e*) décalinique.	$K\,s^{-1}$ isomère di (*a*) décalinique.
20°		–	$6,3.10^{-5}$
30°		–	$2,3.10^{-4}$
40°	$2,53.10^{-5}$	$0,29.10^{-5}$	$7,6.10^{-4}$
60°	$2,53.10^{-4}$	$3,6\ .10^{-5}$	–
70°	$8,28.10^{-4}$	$1,41.10^{-4}$	–
$\Delta H^{\ddagger}$	22,21 kcal/mole	25,61 kcal/mole	22,8 kcal/mole
$\Delta S^{\ddagger}$	—1,45 e. u.	—1,74 e. u.	—1,45 e. u.
$\Delta G^{\ddagger}$	22,87 kcal/mole	26,17 kcal/mole	23,23 kcal/mole

supérieure à celle de l'isomère di (*e*) de la même série. Nous pouvons d'ores et déjà attribuer la différence d'enthalpie entre les deux isomères au passage, dans le cas de l'isomère di (*e*), par un état de transition de géométrie différente comme le montre le schéma ci-dessous.



Ce passage correspond à un équilibre conformationnel double chaise chaise-bateau de telle sorte que :

$$K_e^{exp} = K.K_f,$$

avec K, constante d'équilibre; K_f, constante de vitesse de cyclisation de la forme bateau.

Si nous supposons que la forme flexible évolue avec la même vitesse que la forme diaxiale, alors on peut écrire ([10])

$$K_f = K_a, \quad \text{d'où} \quad \frac{K_e}{K_a} = K,$$

K_a, vitesse de l'isomère diaxial.

Ce qui permet de calculer ΔG_0 à une température donnée. La valeur de $\Delta G_0 = 3,4$ kcal/mole ainsi obtenue est en accord avec celle donnée par la littérature pour ce passage (4,5 kcal/mole à 25°).

D'autre part, la valeur $\Delta G^{\ddagger}$ obtenue expérimentalement avec les paramètres d'activation est de 2,94 kcal/mole, donc proche de ΔG_0 défini par K. Il y a cependant une différence notable entre les vitesses de réaction de l'isomère di (*e*) et de l'amino-2 cyclohexanol *trans*. Ce composé peut réagir à la fois sous forme chaise diaxiale ou bateau diaxiale. En supposant [12] que l'équilibre conformationnel est déplacé vers la forme di-équatoriale, le calcul proposé par M. Sicher permet de connaître la contribution de la forme bateau dans la réaction de cyclisation de l'amino-2 cyclohexanol *trans*. Ainsi la forme bateau contribuera pour 15% environ alors que le chiffre obtenu en utilisant pour modèles les dérivés tertio butylcyelohexaniques est de 25%.

Enfin l'analyse des résultats cinétiques obtenus par Sicher en série tertio-butylcyclohexanique [8] nous a permis de connaître également les paramètres d'activation de cette série pour les deux isomères diaxial et di-équatorial.

	Isomère di (*e*).	Isomère di (*a*).
$\Delta H^{\ddagger}$.......	25,2 kcal/mole	22,3 kcal/mole
$\Delta S^{\ddagger}$.......	—2,5 e. u.	—2 e. u.
$\Delta G^{\ddagger}$.......	25,7 kcal/mole	22,9 kcal/mole

$\Delta G_0 = 2,8$ kcal/mole et $\Delta\Delta G^{\ddagger} = 2,8$ kcal/mole.

La comparaison des $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ et des ΔG_0 des deux séries montre une légère différence :

Série décalinique *trans* :

$\Delta\Delta G^{\ddagger} = 2,94$ kcal/mole, $\Delta G_0 = 3,4$ kcal/mole;

Série *t*.butylcyclohexanique :

$\Delta\Delta G^{\ddagger} = 2,8$ kcal/mole, $\Delta G_0 = 2,8$ kcal/mole.

Ces premiers résultats confirment donc que la série décalinique convient mieux à une étude conformationnelle quantitative que la série tertio-butylcyclohexanique. La même réaction sur les isomères 1.2-décalinique et 2.3 du lanostane actuellement en cours sera un complément à cette étude.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) S. WINSTEIN et R. BOSCHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2311.
(2) Mc G. E. CASLAND et D. A. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2190.
(3) S. WINSTEIN et R. BOSCHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4669.
(4) FODOR et KISS, *Nature*, 161, 1949, p. 917.
(5) F. L. SCOTT, R. E. GLICK et S. WINSTEIN, *Experientia*, 13, 1957, p. 183.
(6) J. SICHER et M. SVOBODA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 23, 1958, p. 2094.
(7) F. FORISSIER, *Thèse 3e cycle*, 1968.

([8]) J. SICHER, F. TICHY, F. SIPOS et M. PANKOVA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 26, 1961, p. 2418.

([9]) J. SICHER et M. SVOBODA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 23, 1958, p. 1252.

([10]) A. M. BIBAL, *Thèse 3e cycle*, 1968.

([11]) A. PAVIA, F. WINTERNITZ et R. WYLDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1966, p. 2506.

([12]) L'évaluation de l'équilibre conformationnel du N-benzamido 2 O-méthane sulfonate cyclohexane *trans* par la voie cinétique conduit à un $K = 0{,}03$, ce qui donne un $\Delta F = 2{,}18$ kcal/mole, soit 97 % d'isomère di-équatorial (littérature avec les modèles du tertio-butyleyelohexane $K = 0{,}03$ et $\Delta F = 2{,}1$ kcal/mole).

En résonance magnétique nucléaire la comparaison des glissements chimiques ainsi que celle des largeurs de bande est nettement en faveur d'un déplacement de l'équilibre vers le conformère di-équatorial ([11]).

La méthode des largeurs de bande [H en α(OH) : N-benzamido-2 O-méthane sulfonate cyclohexane, L = 26 Hz. Isomères décaliniques di(*e*), L = 29 Hz et di(*a*), L = 8,9 Hz] donne pour K la valeur de 0,15. Cependant, l'imprécision de la méthode due au rapprochement des signaux et leur aplatissement ne permet pas d'affirmer d'une façon absolue ce déplacement. Par contre, la méthode cinétique nettement plus rigoureuse donne des valeurs plus exactes pour la constante de l'équilibre conformationnel.

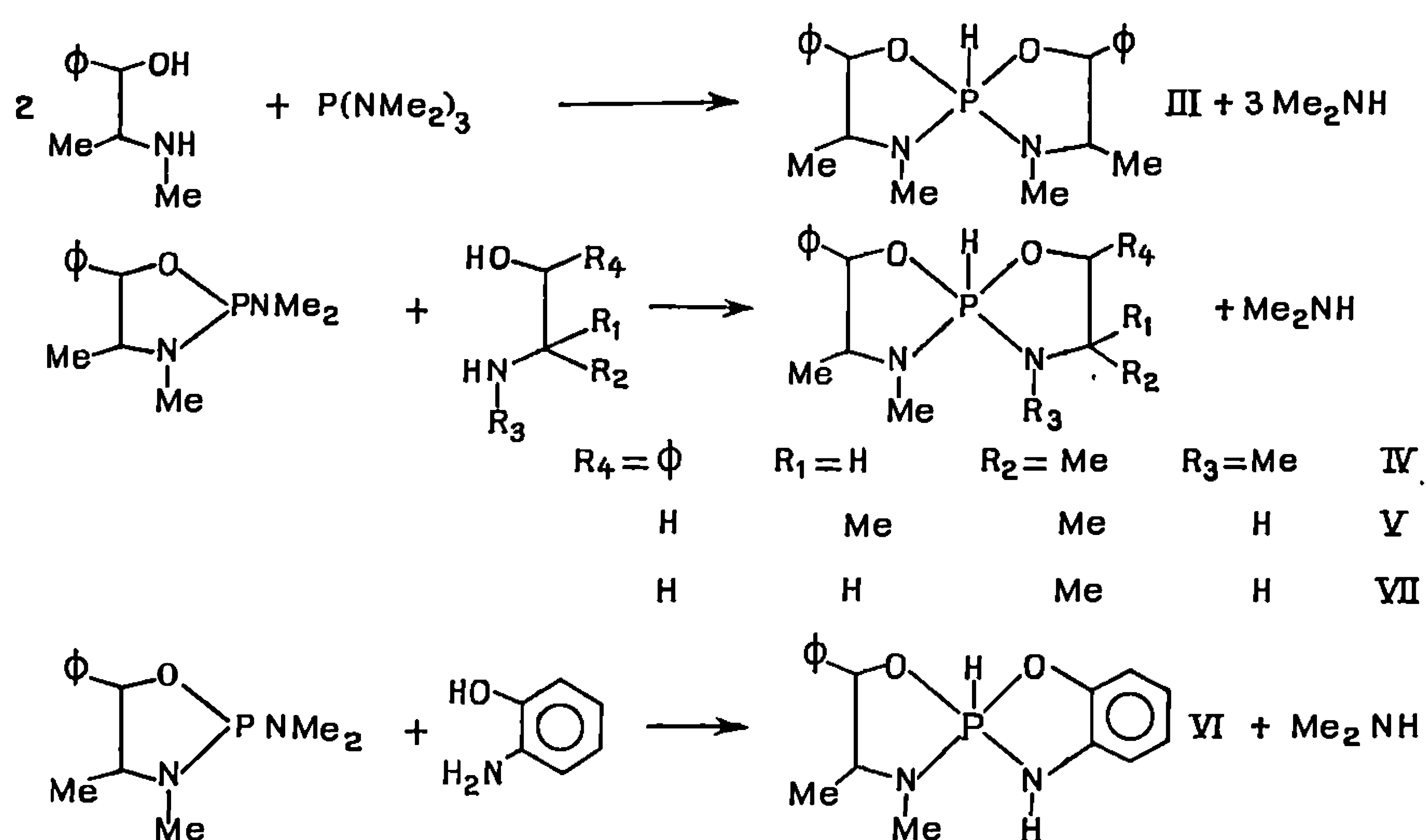
(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, *rue de l'École-Normale,*
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques spirophosphoranes préparés à partir d'α-aminoalcools optiquement actifs.* Note (*) de MM. **Joseph Ferekh, Jean-François Brazier, Aurelio Munoz** et **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous avons préparé six spirophosphoranes (de III à VII) à partir de la (—) éphédrine, de la (+) éphédrine, et du L-alaninol. Des éléments de stéréochimie, fondés sur l'interprétation des spectres R. M. N. de ^{1}H (r. m. p.) sont présentés, ainsi que quelques résultats de pouvoir rotatoire.

Poursuivant nos recherches sur les spirophosphoranes ([1]), les α-aminoalcools optiquement actifs présentant dans ce domaine un intérêt certain ([2]), nous avons fait appel dans ce travail à l'éphédrine ($^+$) ou ($^-$) et au L-alaninol.

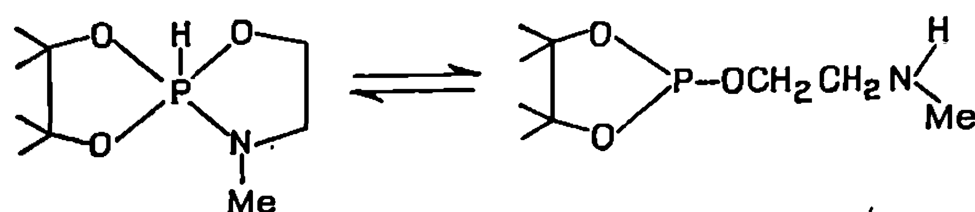
Préparation des spirophosphoranes.



Par ailleurs, I a été obtenu par action de PCl_3 sur l'éphédrine, et II par action de la diméthylamine sur I. Les rendements sont pour I et II de l'ordre de 50% et varient de 30% pour VI à 70% pour IV et V.

Les données analytiques concernant ces dérivés ont été réunies : elles correspondent bien aux formules avancées.

A la différence des résultats acquis par Sanchez et coll. ([3]) à l'aide d'α-aminoalcools N-méthylés, l'éphédrine n'a donné lieu à aucun équilibre tautomère de type $P^{III} \rightleftharpoons P^{V}$.



Le tableau groupe : $\delta^{31}P$, $^{1}J_{H-P}$, ν_{P-H}, ν_{N-H} et quelques résultats de polarimétrie. Les colonnes 3 et 4 donnent le nombre maximal de diastéréoisomères attendu et le nombre effectivement rencontré, la colonne 5 la stéréosélectivité de la synthèse [définie selon (4)].

TABLEAU.

(1) Composés	(2) *	(3)	(4)	(5)	$\delta^{31}P$	J_{H-P}	ν_{P-H}	ν_{N-H}	$[\Phi]^{20}_{D}$
Φ O P—Cl N	I a	2	1	100	−178				+123 ±5
	I b	2	1	100					−119 ±5
O O P—NMe₂ N	II a	2	1	100	−135				−25 ±3
	II b	2	1	100					
Φ O H P O Φ N N **	III a	2	1	100	+72	770	2370		−573
	III b	2	1	100					+589
Φ O H O Φ (+) P (−) N N	IV	1	1	·	+71	767	2330		0
Φ O H P O N NH	V	2	2	10	+64,5	756 765	2350	3460	
Φ O H P O N NH	VI	2	2	20	+60	791 812	2370	3475	
Φ O H P O N NH	VII	2	2	10	+64	752 776	2355	3474	

(*) L'indice *a* indique un dérivé de la (—) éphédrine [1 R, 2 S].
L'indice *b* indique un dérivé de la (+) éphédrine [1 S, 2 R].

(**) Désignation de ce composé selon les règles de la nomenclature : tétraméthyl-3.4.8.9 diphényl-2.7 dioxa-1.6 diaza-4.9 phospha (V)-5 spiro [4.4] nonane.

$\delta^{31}P$: en solution dans le benzène, par rapport à H_3PO_4 à 85 %.

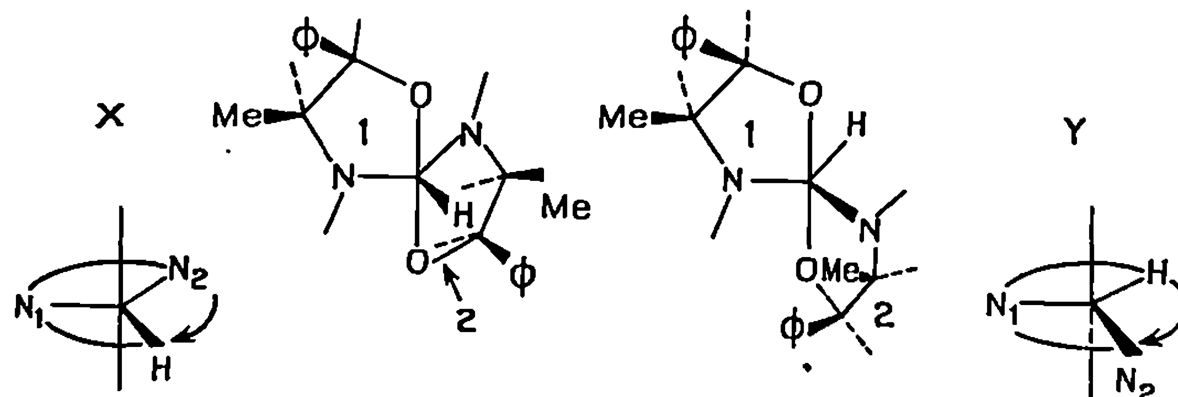
Déterminations infrarouges : en solution diluée dans CCl_4.

ÉTUDE STÉRÉOCHIMIQUE. — Plusieurs sites moléculaires (H—P, —CH₃, —OCH...) nous ont permis, en r.m.p., de dénombrer les diastéréoisomères et de déterminer leur importance relative.

L'examen des spectres de r. m. p. de I, II, III ne laisse apparaître qu'un seul diastéréoisomère, au niveau des protons —OCH— et CH₃—C pour I et II, au niveau des protons H—P, —OCH— et CH₃—C pour III. I_a et I_b, II_a et II_b, III_a et III_b sont respectivement énantiomères, comme le montrent les pouvoirs rotatoires de ces molécules.

Les spectres de r. m p. de I_a et de II_a ne se modifient pas entre + 30 et — 40°C, ce qui indique, de façon quasi certaine, la présence d'un énantiomère pur et non la structure moyenne résultant d'un échange intermoléculaire des groupes $Cl(I_a)$ ou NMe_2 (II_a).

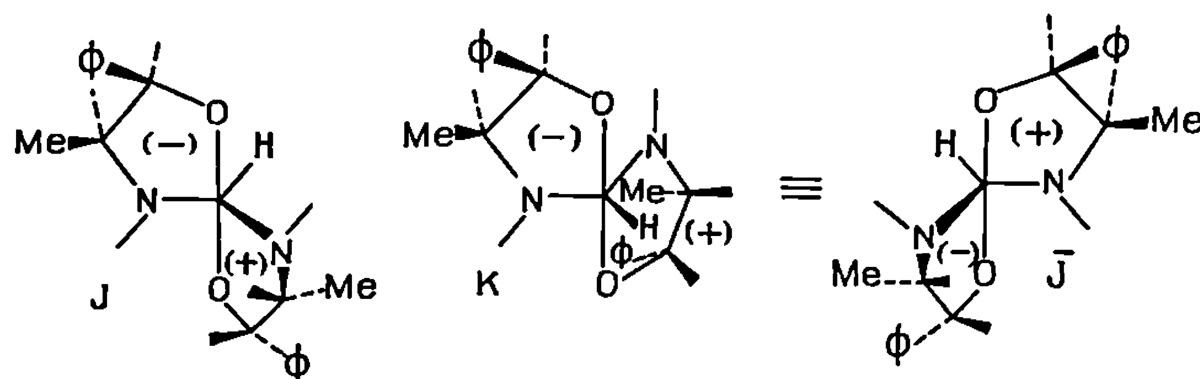
Les deux diastéréoisomères attendus dans la synthèse de III_a ont respectivement pour structure :



La figure montre comment lors de la fermeture du cycle 2, on peut obtenir X ou Y suivant l'ordre adopté par les atomes du plan équatorial : pour un même sens de rotation, N_1N_2H ou N_1HN_2. Il apparaît également que X et Y ont des « hélicités » inverses.

Des raisons d'encombrement stérique nous conduisent à placer les substituants des cycles formés par l'éphédrine dans le dièdre de 240° : III_a aurait, en conséquence, la structure X. Il est très vraisemblable que d'autres facteurs que l'encombrement interviennent dans la stéréosélectivité de la réaction.

Quant au composé IV, il ne peut présenter qu'un seul diastéréoisomère (deux énantiomères) :



La synthèse conduit en effet à J ou K, suivant l'ordre adopté par les atomes du plan équatorial. Mais K n'est autre que $\bar{J}$, énantiomère de J. L'existence d'un seul diastéréoisomère est confirmée expérimentalement par le spectre de r. m. p. : le signal de la branche à champ faible du doublet $\underline{H}$—P est unique. Une mesure de polarimétrie donne pour IV un pouvoir rotatoire nul, ce qui traduit la synthèse d'un mélange racémique J, $\bar{J}$.

Pour V et VI, la r. m. p. confirme la prévision faite pour chacun : deux diastéréoisomères se sont formés, les substituants étant respectivement endo ou exo. A la différence de III, de l'absence d'encombrement stérique

explique peut-être qu'il soit possible d'accéder ici aux deux diastéréoisomères. On aboutit à une conclusion identique pour VII, spirophosphorane réalisé à partir de la (—)éphédrine et du L-alaninol : le spectre r. m. p. montre bien la présence des deux diastéréoisomères attendus.

Soulignons la grande stéréosélectivité des réactions faites avec l'éphédrine en chimie du phosphore, indépendamment de la coordinance de ce dernier : tricoordiné (I, II), tétracoordiné [deux composés de ([5])] ou pentacoordiné (III).

(*) Séance du 9 février 1970.

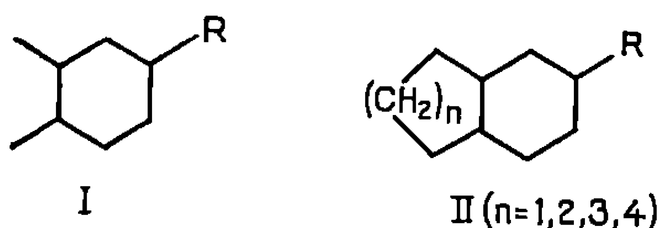
([1]) M. Sanchez, L. Beslier, J. Roussel et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3053.
([2]) R. Burgada, M. Bon et F. Mathis, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1499.
([3]) M. Sanchez, J. F. Brazier, D. Houalla et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3930.
([4]) K. Mislow, *Introduction to stéreochemistry*, W. A. Benjamin, New York, 1966, p. 128.
([5]) J. Devilliers, F. Mathis et J. Navech, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 849.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse* 04, *Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et analyse conformationnelle des* cis *et* trans-*diméthyl*-3.4 *cyclohexanones*. Note (*) de MM. Robert Granger, Jean-Pierre Chapat, Mlle Françoise Simon, MM. Jean-Pierre Girard et Jean Crassous, transmise par M. Max Mousseron.

Les diméthyl-3.4 cyclohexanones sont obtenues par synthèse stéréospécifique et reliées aux diméthyl-1.2 cyclohexanes. Leur configuration est confirmée par l'analyse conformationnelle quantitative basée sur leur équilibration à l'aide du nickel Raney et confirmée qualitativement par spectrométrie R. M. N.

L'étude stéréochimique de la série diméthyl-1.2 cyclohexanique (I) entre dans le cadre général des recherches que nous poursuivons dans les séries bicycliques résultant de la fusion du cyclohexane avec un cycle de grandeur variable (II, $n = 1, 2, 3, 4$) [1], les dérivés diméthyl-1.2 cyclohexaniques (I) pouvant être considérés comme des modèles simplifiés de leurs homologues bicycliques (II).



Malgré la simplicité de leur structure, des dérivés fonctionnels, tels que les *cis* et *trans*-diméthyl-3.4 cyclohexanones, n'avaient pas encore été soumis à une étude stéréochimique générale. Nous nous sommes donc, tout d'abord, attachés à réaliser la synthèse et à définir la configuration de ces cétones stéréoisomères, dont seul l'isomère *cis* avait été signalé, sans être d'ailleurs caractérisé [(2), (3)].

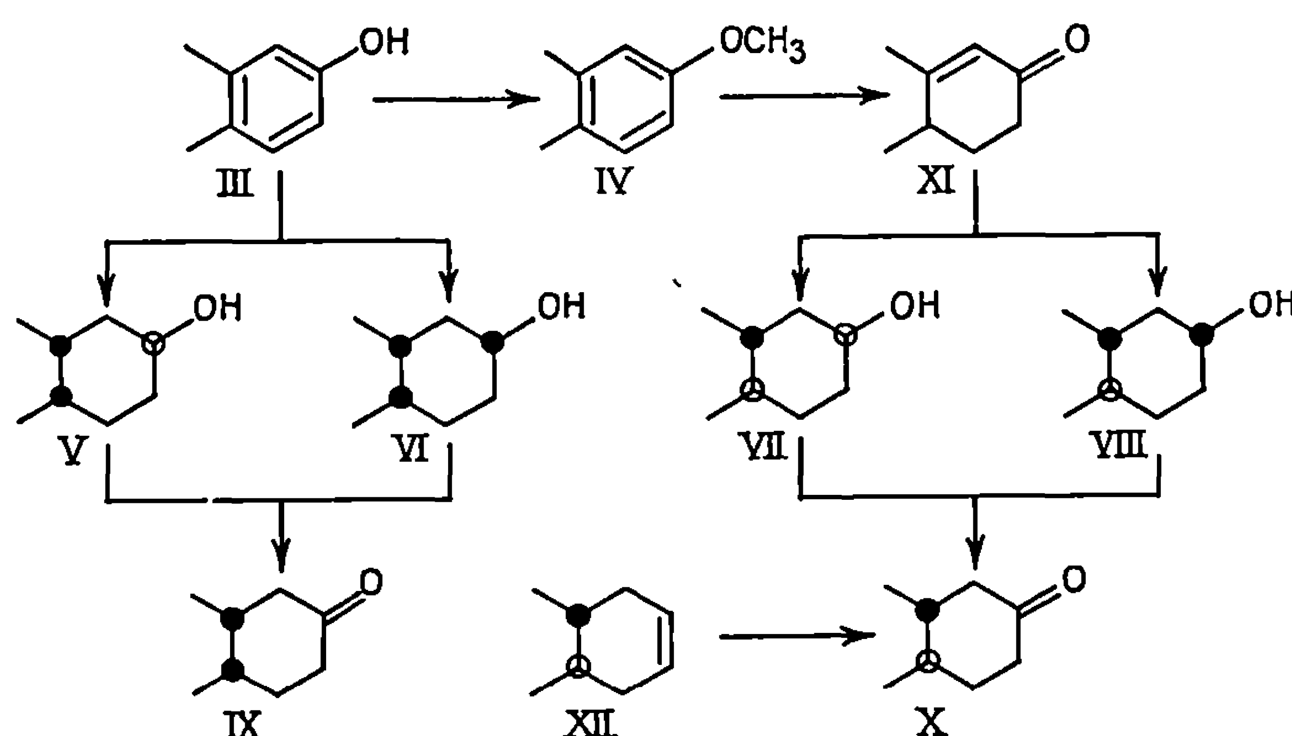
1. Obtention. — *a*. *Cis*-diméthyl-3.4 cyclohexanone (IX). L'oxydation du mélange des alcools (V, VI) issus de la réduction catalytique du diméthyl-3.4 phénol (III) en présence d'oxyde de ruthénium conduit à la *cis*-diméthyl-3.4 cyclohexanone (IX) (Rdt 80 %) : $É_{17}$ 83°; n_D^{20} 1,4534 (semicarbazone, F_{inst} 199°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 129°).

La pureté stérique de cette cétone, évaluée à 99 % par C. P. L. V., confirme la stéréosélectivité de cette méthode de réduction que nous avions déjà mise en évidence en série bicyclique [4], et qui, dans le cas présent, paraît être la meilleure voie d'obtention [(2), (5)].

Par contre, l'hydrogénation catalytique du phénol (III) en présence de nickel Raney conduit, après oxydation des alcools, à un mélange des *cis* et *trans*-diméthyl-3.4 cyclohexanones selon les proportions respectives de 78 et 22 %.

b. Trans-diméthyl-3.4 cyclohexanone (X). Le diméthyl-3.4 méthoxybenzène (IV), soumis à une réduction selon la méthode de Birch modifiée (Li, NH_3, T. H. F.) (6), suivie d'une hydrolyse chlorhydriquc, fournit la diméthyl-3.4 cyclohexène-2 one (XI). Celle-ci est identifiée par sa semicarbazone, F 213° à la cétone qui avait été obtenue antérieurement par G. Pyne, R. C. Banerjee et D. Nasipuri (7). Une nouvelle réduction, selon la méthode précitée (Na, NH_3, dioxanne) (6) de la cétone α-éthylénique (XI) conduit avec un rendement de 25 %, à la *trans*-diméthyl-3.4 cyclohexanone (X), stériquement pure selon une analyse C. P. L. V. : $É_{17}$ 80°; n_D^{20} 1,4471 (semicarbazone, F 223°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 152°).

Nous avons également atteint cette cétone, avec un rendement de 75 %, par hydroboration du *trans*-diméthyl-3.4 cyclohexène (XII) et oxydation de l'organoboranne intermédiaire (2)



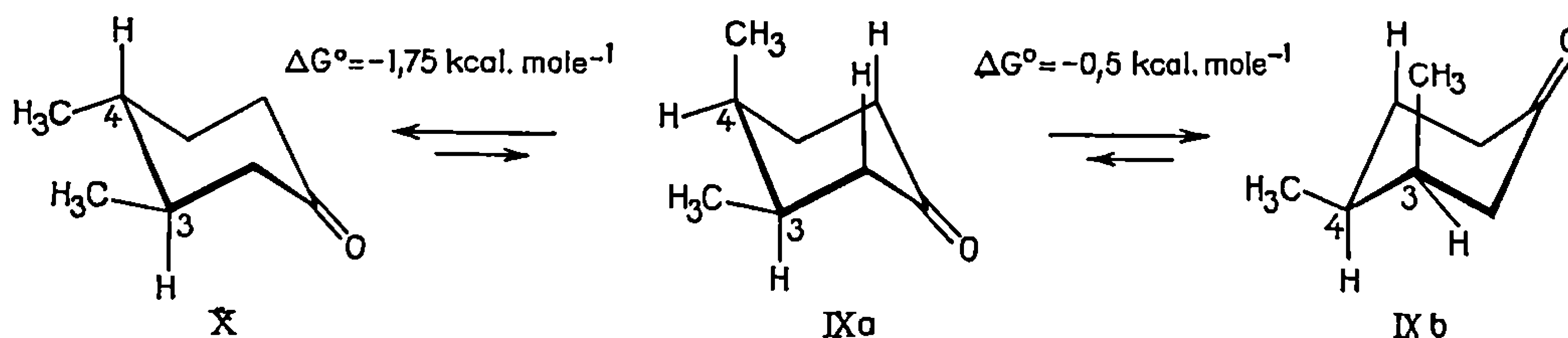
2. Structure. — La configuration des cétones (IX et X) a été démontrée par réduction en carbures correspondants de structure bien établie, identifiés par leurs indices de réfraction (8).

La configuration de ces cétones est, en outre, confirmée par l'étude de la stabilité relative et par l'analyse spectrométrique R. M. N. de ces cétones.

a. Stabilité relative. — Les *cis* et *trans*-diméthyl-3.4 cyclohexanones (IX, X) soumises séparément à une équilibration à l'aide de nickel Raney dans le benzène à l'ébullition (9) conduisent à un mélange *identique* de cétones *cis* (20 ± 2 %) et *trans* (80 ± 2 %) évalué par C. P. L. V. La moindre stabilité ($\Delta G^0_{exp} = -$ 0,99 ± 0,05 kcal.mole^{-1}) de la cétone *cis* résulte de l'orientation axiale obligatoire de l'un des radicaux méthyle (conformations IX *a* et IX *b*) tandis que la cétone *trans* ne peut accepter qu'une seule conformation biéquatoriale (conformation X).

Il est à noter que la différence expérimentale d'enthalpie libre $\Delta G^0_{exp} = -0{,}99 \pm 0{,}05$ kcal.mole^{-1} entre les cétones épimères (IX, X) s'accorde avec la valeur théorique : $\Delta G^0_{th} = -0{,}97$ kcal.mole^{-1} définie selon la méthode d'analyse proposée par E. Eliel et S. H. Schroeter ([9]), en attribuant au groupement méthyle une valeur d'enthalpie libre conformationnelle égale à 1,75 kcal.mole^{-1} ([10]).

Ces résultats font apparaître ainsi la différence de 0,5 kcal.mole^{-1} d'enthalpie libre conformationnelle des radicaux méthyle selon leur position 4 ou 3, comme l'avaient constatée les auteurs précités à propos des *cis* et *trans*-diméthyl-3.5 cyclohexanones ([9]).



b. Spectrométrie R. M. N. — Pour la cétone *trans*, l'orientation équatoriale des deux radicaux méthyle (conformation X) entraîne leur équivalence se traduisant par un doublet centré à 1.10^{-6} (6 H), J = 4,5 Hz.

Cette équivalence ne se manifeste plus pour les radicaux méthyle de la cétone *cis* : un triplet (1.2.1) centré à 1.10^{-6} (6 H), J = 6,5 Hz. En effet, pour la cétone *cis*, d'une part, les orientations contraires axiale et équatoriale des radicaux méthyle et, d'autre part, la stabilité supérieure de la conformation IX *b* vis-à-vis de la conformation IX *a*, confèrent aux radicaux méthyle un caractère axial prédominant en position 3 et équatorial en position 4.

Par ailleurs, les configurations *cis* et *trans* sont confirmées par les déplacements chimiques relatifs des protons H_3 et H_4. La cétone *trans* (X) se caractérise, en effet, par des protons H_3 et H_4, axiaux qui résonnent à des champs plus élevés que leurs homologues de la cétone *cis* (IX *a* $\rightleftharpoons$ IX *b*) : cétone *trans* : δH_3 et δH_4 = massif centré à $1{,}43.10^{-6}$; cétone *cis* : δH_3 et δH_4 = signaux situés dans le massif compris entre $2{,}55.10^{-6}$ et $1{,}50.10^{-6}$ et relatif aux protons méthyléniques du cycle. En série *trans*, l'attribution des signaux des protons H_3 et H_4 a été réalisée grâce au découplage de ces protons et de ceux des radicaux méthyle.

En conclusion, les méthodes d'obtention stéréospécifiques de cétones bicycliques ([4]) ont été appliquées avec succès à la synthèse des *cis* et *trans*-diméthyl-1.2 cyclohexanones (IX, X).

L'analyse conformationnelle de ces cétones, tout en confirmant leurs configurations, met en évidence la conformation préférentielle (IX *b*) de l'isomère *cis* (IX) dans laquelle le groupement méthyle fixé en position 3 présente une orientation axiale.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) R. GRANGER, J. P. CHAPAT, J. CRASSOUS et M[lle] F. SIMON, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 589.
(2) B. RICKBORN et S. Y. LWO, *J. org. Chem.*, 30, 1965, p. 2212.
(3) J. P. CHAPAT, *Thèse Doctorat ès-Sciences*, Montpellier, n° 409, décembre 1965.
(4) R. GRANGER, J. P. CHAPAT et J. CRASSOUS, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 529.
(5) J. P. CHAPAT, *Thèse de Doctorat en Pharmacie*, Montpellier, n° 58, février 1968.
(6) A. L. WILDS et N. A. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5360.
(7) G. PYNE, R. C. BANERJEE et D. NASIPURI, *J. Indian Chem. Soc.*, 40, 1963, p. 199,
(8) R. MILLER, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1941, p. 217.
(9) E. L. ELIEL et S. H. SCHROETER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5031.
(10) E. L. ELIEL et T. J. BRETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5039.

(*Équipe de Recherche*
associée au C. N. R. S., n° 115,
Laboratoire de Chimie organique pharmaceutique,
Faculté de Pharmacie
et Institut de Pharmacie industrielle.
2, *avenue Charles-Flahault,*
34-*Montpellier, Hérault.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrométrie hertzienne de l'échange des cations sodium-calcium dans une zéolithe synthétique* 4 A. Note (*) de MM. **Alain Chapoton** et **Bernard Vandorpe** ([1]), présentée par M. Louis de Broglie.

L'échange des cations Na^+ par Ca^{++} dans la zéolithe 4 A se fait suivant un processus hétérogène au niveau des cavités élémentaires. La limite de l'échange correspond à la zéolithe 5 A. Une interprétation qualitative des spectres hertziens est proposée.

Des études ont permis de préciser la structure de la maille élémentaire des zéolithes synthétiques du type A ([2]). La cavité de la zéolithe 4 A contient 12 Na. Suivant les auteurs, la zéolithe 5 A correspond à la substitution, soit de 75 % [([3]), ([4])], soit de 66 % ([2]) des Na par des Ca. Pour

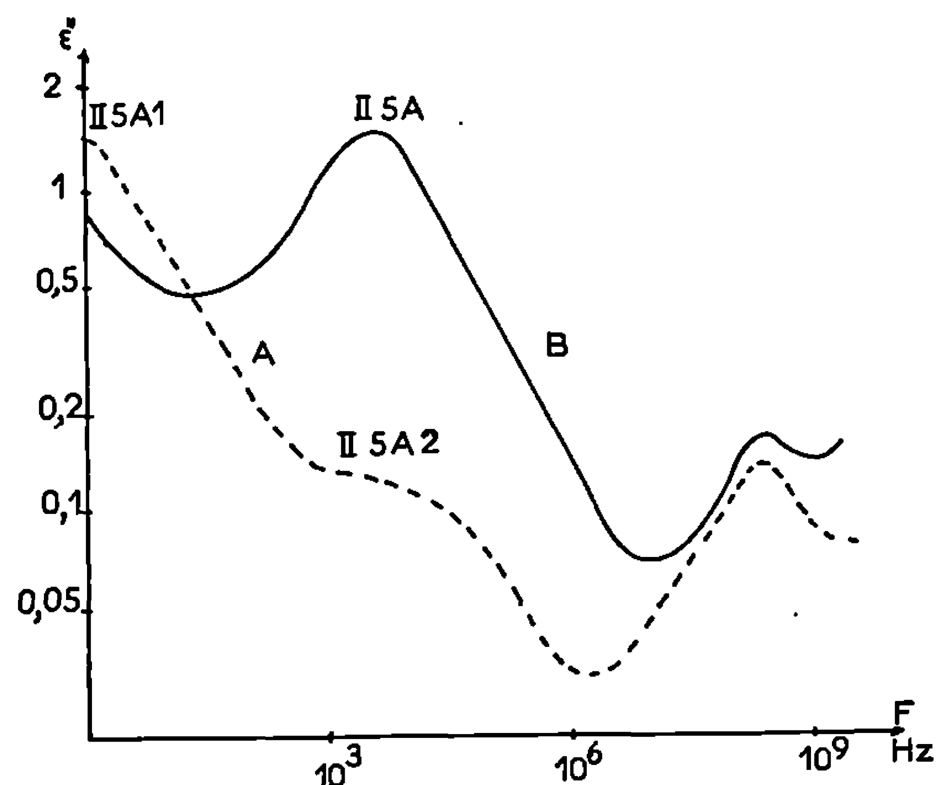


Fig. 1. — Spectres ε'' en fonction de la fréquence F à T = 25°C pour la zéolithe 5 A. Courbe A : 6,9 % d'eau; Courbe B : 12 % d'eau.

conserver la neutralité électrique de la maille, il faut considérer que deux cations Na^+ sont remplacés par un cation Ca^{++}. En spectrométrie hertzienne, parmi les différents domaines observés avec les corps poreux, le domaine II, de fréquence inférieure à 50 MHz à 25°C, est caractéristique des cavités ([5]) et, dans le cas des zéolithes, des cations présents ([6]). Pour la zéolithe 4 A, il est unique et peu distribué quelle que soit la concentration en eau d'hydratation. Pour la zéolithe 5 A, aux concentrations supérieures à 10 % d'eau, l'existence d'un domaine II, unique et peu

distribué, semble indiquer une répartition homogène des cations au niveau des alvéoles ([6]). Toutefois, aux concentrations inférieures à cette valeur, le domaine II se dédouble; il apparaît un nouveau domaine d'amplitude faible ($\varepsilon''_{max} < 0,1$) (*fig.* 1). Il était alors intéressant de savoir si la répartition uniforme se conservait au cours du processus d'échange des cations dans la transformation 4 A → 5 A, et d'expliquer l'origine du dédoublement du domaine II de la zéolithe 5 A aux faibles concentrations en eau.

L'échange des cations est obtenu en plongeant la zéolithe 4 A dans une solution de $CaCl_2$. Il est suivi par dosages (absorption atomique) des sodium et calcium dans la solution mère. La cinétique de l'échange est fonction

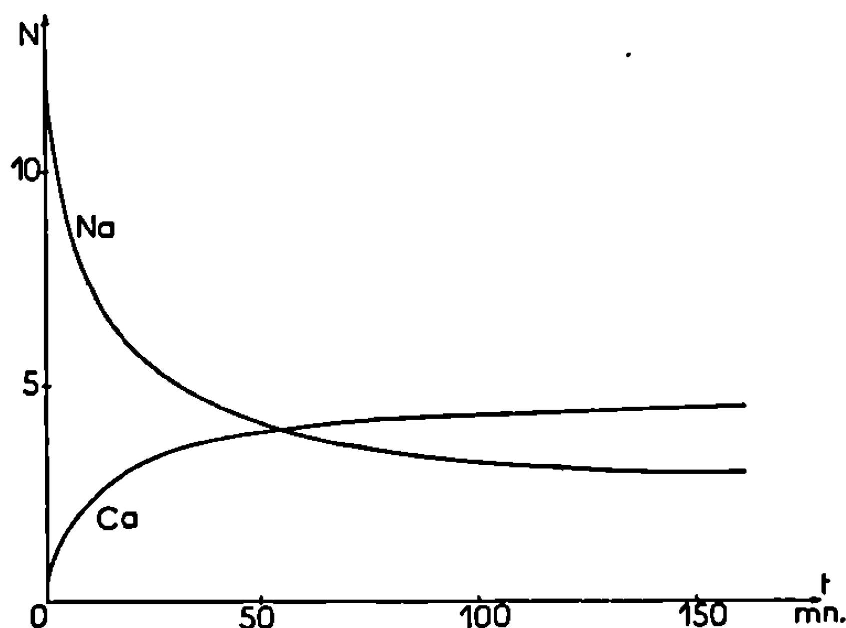


Fig. 2. — Évolution du nombre de cations Na^+ et Ca^{++} présents par cavité élémentaire en fonction du temps de contact zéolithe 4 A, solution mère ($CaCl_2$ 0,02 N).

de la concentration initiale de la solution et du temps de contact de la zéolithe avec celle-ci. Ce traitement chimique assez rapide ne semble pas entraîner de décationisation notable de la zéolithe. Les courbes de la figure 2 représentent l'évolution du nombre de Na et Ca présents dans la cavité élémentaire en fonction du temps de contact dans une solution mère 0,02 N. La limite correspond à un échange de 75 % de sodium. Le produit ainsi obtenu est la zéolithe 5 A, ce qui a été vérifié par spectrométrie hertzienne. En limitant le temps de contact zéolithe-solution, nous avons préparé plusieurs échantillons correspondant à différents échanges. Ces échantillons sont lavés, desséchés, puis réhydratés à 12 % d'eau pour l'étude par spectrométrie hertzienne ([6]).

La figure 3 donne le spectre (courbe E) d'un échantillon « E » correspondant à un échange de 21,7 % de sodium. On observe deux domaines possédant les caractéristiques des domaines II des corps poreux : fréquence inférieure à 50 MHz à 25°C, amplitude constante en fonction de la température et indépendante de la concentration en eau. L'un, II.1, très distribué, a une fréquence critique voisine de 20 kHz, l'autre, II.2, peu distribué, est situé à 10 MHz. L'hypothèse d'un échange Na-Ca uniforme au niveau des cavités doit être rejetée; il en résulterait en effet un

domaine II unique à une fréquence intermédiaire entre celles observées avec les produits 4 A et 5 A pris séparément au même degré d'hydratation. Seule, la présence de plusieurs types de cavités dans l'échantillon peut expliquer ces domaines.

On peut attribuer les domaines II.1 et II.2 respectivement à l'existence de deux types de cavités 4 A et 5 A, étapes initiale et finale de la transformation. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé le spectre d'un mélange synthétique « M » des zéolithes 4 A et 5 A portées au même degré d'hydratation (12 % d'eau), mélange dans les proportions de

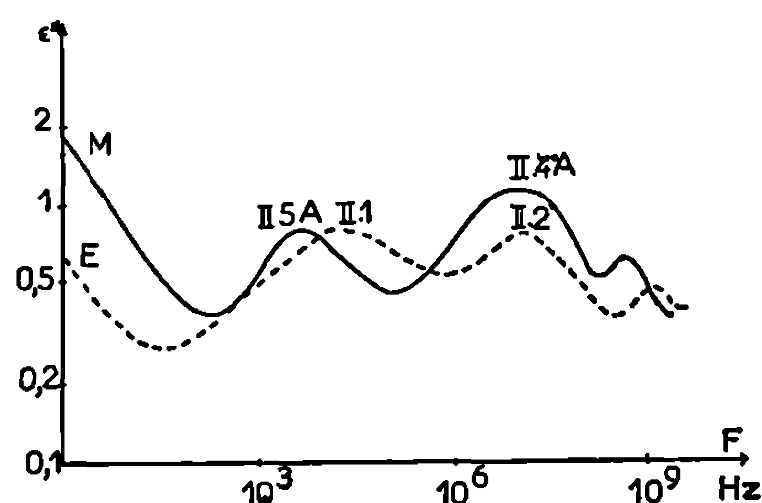


Fig. 3. — Spectres ε″ en fonction de la fréquence F à T = 25°C.
Courbe E : échantillon après échange de 21,7 % de sodium hydraté à 12 %;
» M : mélange de zéolithes 4 A et 5 A, hydratées à 12 %.

l'échange, soit 71 % de 4 A et 29 % de 5 A (courbe M, *fig.* 3). Il met en évidence deux domaines du type II : II.4 A et II.5 A relatifs à chaque zéolithe ([6]). Le domaine II.2 dont la fréquence critique $F_{II.2}$ est égale à $F_{II.4A}$ montre la présence dans l'échantillon « E » de la zéolithe 4 A non transformée. Le décalage de fréquence observé entre les domaines II.1 et II.5 A pourrait être dû à une hydratation plus importante des cavités 5 A dans l'échantillon « E ». Une telle interprétation du domaine II.1 ne peut être retenue pour plusieurs raisons :

— si une hydratation différente peut effectivement donner un décalage en fréquence, sa cinétique laisse prévoir une fréquence $F_{II.1}$ inférieure à $F_{II.5A}$. Or, c'est l'inverse qui est observé. De plus, elle ne peut en aucune manière être la cause de la distribution importante du domaine II.1 ([6]);

— la différence de distribution, à amplitudes égales, entre les domaines II.1 et II.5 A, ainsi que la différence entre les amplitudes des domaines II.2 et II.4 A conduiraient à un échantillon « E » plus riche en cavités 5 A que ne le permet le bilan d'échange des cations.

En vue de préciser l'attribution du domaine II.1, nous avons effectué une étude diélectrique en fonction de la température. Alors que le domaine II.2 reste unique, le domaine II.1 se décompose en domaines élémentaires comme le montre le tracé du diagramme de Cole et Cole à 0°C (*fig.* 4). Il convient alors de le considérer comme la superposition de plusieurs domaines. L'un de ceux-ci désigné II.11, de fréquence égale

à $F_{II.5A}$, correspond aux cavités 5 A formées lors de l'échange. L'absorption diélectrique excédentaire (partie hachurée sur la figure 4) serait due aux différentes étapes intermédiaires possibles dans la substitution Na-Ca. L'attribution du domaine II.2 à des cavités 4 A en proportions inférieures à 71 % peut être conservée.

Toutes nos observations sur les échanges des cations sont en accord avec cette interprétation qui nous permet, en outre, d'expliquer le dédoublement du domaine II.5 A dans le cas des faibles concentrations en eau (*fig.* 1, courbe A). Le domaine II.5 A.1 serait dû aux cavités 5 A

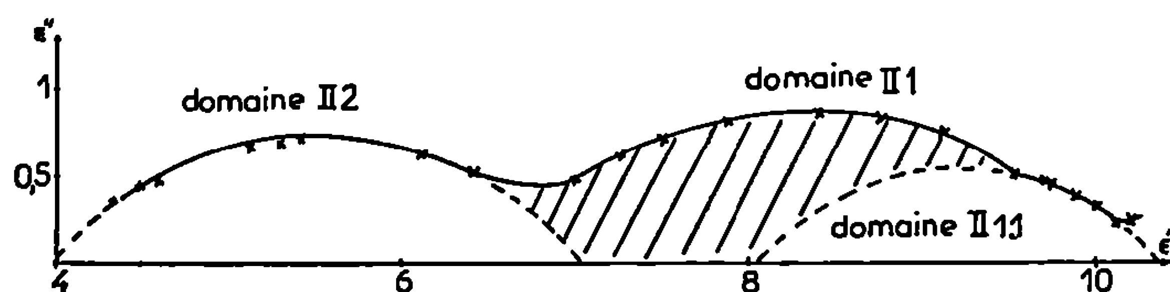


Fig. 4. — Diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon « E » à T = 0°C.

(4 Ca^{++} et 4 Na^{+}), alors que le domaine II.5 A.2, de fréquence supérieure au précédent, indiquerait l'existence de cavités résiduelles de type intermédiaire formées lors de l'échange. Les glissements des fréquences de ces domaines sont différents en fonction de la concentration en eau ([6]), ce qui amène leur recouvrement à partir de 10 % d'eau, d'où l'observation d'un domaine II.5 A unique sur l'échantillon « B » (*fig.* 1, courbe B).

Dans l'échange des cations, la diffusion des Ca^{++} et Na^{+} au sein de la zéolithe ne peut, à elle seule, expliquer les hétérogénéités rencontrées au niveau des cavités élémentaires, alors que la diffusion de l'eau, facilitée par les canaux, s'effectue de façon homogène ([6]). Des études actuellement en cours devraient permettre de préciser le processus d'échange des cations dans les zéolithes.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) Avec la collaboration de M. J. C. Gerber.

(2) L. Broussard et D. R. Shoemaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1041.

(3) Ch. K. Hersh, *Molecular Sieves*, Reinhold Publishing Corporation, 1961.

(4) Union Carbide : Documentation.

(5) J. M. Wacrenier, J. Fontaine, A. Chapoton et A. Lebrun, *Rev. gén. Électr.*, 76, n° 4, 1967, p. 719-725.

(6) A. Chapoton, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Lille, 1966.

(*Laboratoire de Spectrométrie des Solides*,
Bâtiment P 3,
Laboratoire de Chimie minérale,
Bâtiment C 8,
Faculté des Sciences de Lille,
B.P. n° 36, 59-*Lille-Distribution, Nord.*)

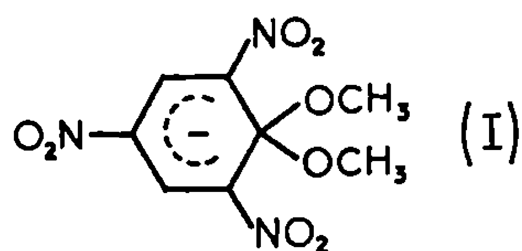
CHIMIE PHYSIQUE. — *Vérification cinétique des échelles d'acidité dans les mélanges eau-méthanol.* Note (*) de MM. **Jacques Lelièvre, René Gaboriaud** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

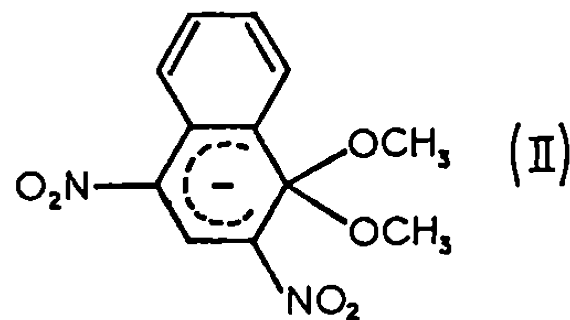
La vitesse de désionisation de divers complexes d'addition (diméthoxy-1.1 cyclohexadiénates) augmente très rapidement avec l'acidité du milieu : les constantes de vitesse mesurées en milieu tamponné sont proportionnelles à la concentration en ions H^+ dans la solution.

Le tracé des droites : $\log k = f[p(S^+)]$ dans différents milieux eau-méthanol permet de vérifier les échelles d'acidité déjà établies pour ces solvants mixtes.

L'ionisation de nombreuses substances, analogues à l'anisole, s'effectue en milieu alcalin par formation d'un complexe d'addition avec l'anion présent dans le milieu [(I) et (II) par exemple]. L'existence d'un équilibre entre les ions hydroxyde et méthoxyde dans les mélanges d'eau et de méthanol permet d'envisager la formation compétitive des complexes d'addition correspondant à ces deux ions. Cependant comme l'ion CH_3O^- est beaucoup plus réactif et le complexe correspondant beaucoup plus stable, les dérivés d'addition de l'ion OH^- peuvent être négligés dans de nombreux cas dès que le solvant mixte contient plus de 5 % de méthanol.

L'étude que nous avons effectuée porte sur les ions provenant du trinitro-2.4.6 anisole et du dinitro-2.4 méthoxy-1 naphtalène qui peuvent être représentés respectivement par

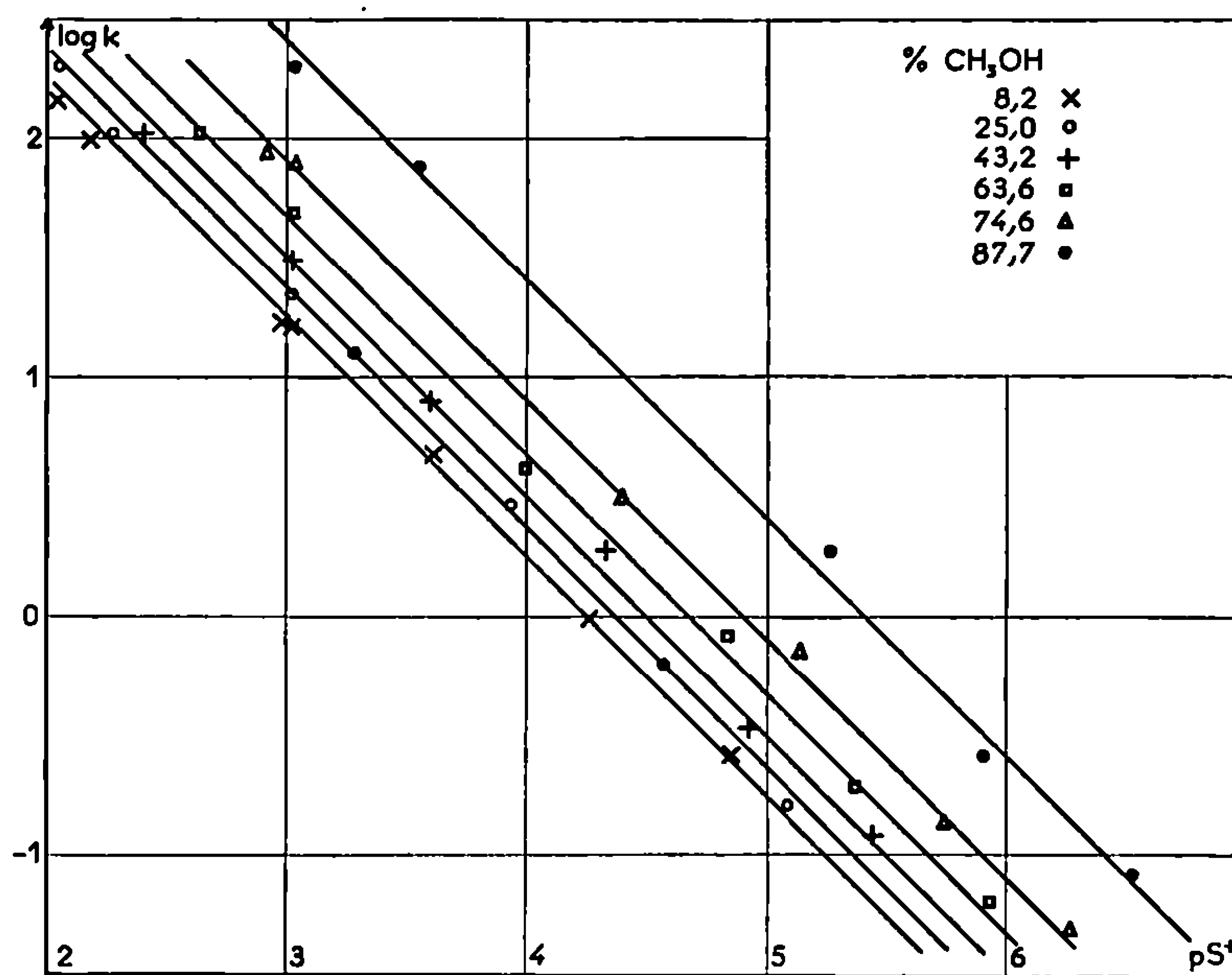




Dans les conditions où nous nous sommes placés, ces composés ne présentent pas d'ionisations successives et contrairement à ce qui se produit pour divers dérivés appartenant à la même série [([1]), ([2])] il ne se forme pas d'isomère d'addition en position 3. De plus, ils sont particulièrement stables et ne se dégradent que très lentement ([3]) dans tous les milieux mixtes utilisés [en ion picrate pour (I) et dinitro-2.4 naphtoate pour (II)]. On peut donc préparer à l'avance des solutions de ces ions sans être gêné par cette transformation, et les introduire dans des milieux mixtes acides ou peu alcalins où ils n'auraient pu se former directement.

Pour suivre leur disparition en fonction du temps nous avons utilisé un dispositif spectrophotométrique ; la méthode présente l'avantage de ne

nécessiter que de très faibles concentrations en ions (de l'ordre de 10^{-5} mole/l) par suite de la très forte absorption de ces produits sur lesquels la charge est très délocalisée. La concentration en protons dans la solution imposée au moyen de mélanges tampons à la concentration 10^{-2} M ou d'acides forts (10^{-2} ou 10^{-3} M) reste donc invariante pendant toute la durée de la réaction. L'évolution cinétique est par suite dégénérée au premier ordre, ce que nous avons vérifié expérimentalement.



La disparition de l'ion est due à deux phénomènes : désionisation thermique par les molécules de solvant et attaque directe de l'ion par les protons présents dans la solution; la constante expérimentale, du pseudo premier ordre, peut donc s'écrire sous la forme

$$k = K + K'[H^+].$$

Lorsque l'acidité est suffisante, la valeur de $K'[H^+]$ peut devenir très supérieure à celle de K et les graphes : $\log k = f[p(S^+)]$ ([4]) sont linéaires et de pente — 1 (*voir* figure). L'utilisation d'un appareillage à flux stoppé permet de suivre les variations de transmission des solutions pour des cinétiques dont la durée totale est comprise entre 10 ms et 50 s; nous avons pu ainsi mesurer des constantes de vitesse allant jusqu'à 400 s^{-1} et prolonger cette étude dans des milieux d'acidité assez élevée.

La figure a été obtenue en étudiant la transformation de l'ion (II) en dinitro-2.4 méthoxy-1 naphtalène dans les tampons acétique, succinique, mandélique, chloracétique et oxalique à concentration centimolaire, ainsi que dans des solutions 2.10^{-2} et 2.10^{-3} d'un mélange équimolaire d'acide

TABLEAU I.

Vitesse de désionisation en milieu tamponné de l'ion (I) *dans les mélanges eau-méthanol à* $t = 20^{\circ}\mathrm{C}$ [k *en* s^{-1} *et valeur de* $p(\mathrm{S}^+)$ *d'après* ([4])].

	% en MeOH...	8,2.	16,4.	25,0.	43,2.	53,0.	63,6.	74,6.	87,7.
Tampon acétique.	$p\mathrm{S}^+$	4,86	4,97	5,09	5,45	5,66	5,94	6,27	7,04
	$\log k + 3$	1,94	1,73	1,63	1,61	1,18	1,02	0,92	0,76
Tampon succinique.	$p\mathrm{S}^+$	4,27	4,42	4,58	4,93	5,12	5,38	5,75	6,53
	$\log k + 2$	1,42	1,22	1,08	0,67	0,62	0,41	0,32	0,21
Tampon mandélique.	$p\mathrm{S}^+$	3,62	3,77	3,94	4,33	4,56	4,84	5,15	5,91
	$\log k + 2$	2,08	1,92	1,70	1,29	1,19	1,13	0,97	0,85
Tampon chloracétique.	$p\mathrm{S}^+$	2,98	3,12	3,28	3,60	3,75	4,00	4,40	5,27
	$\log k + 1$	1,62	1,51	1,3r	1,05	0,92	0,74	0,61	0,44
Tampon oxalique.	$p\mathrm{S}^+$	2,18	2,22	2,27	2,40	2,50	2,63	2,91	3,55
	$\log k$	1,41	1,42	1,42	1,23	1,18	0,94	1,12	1,06
Acide chlorhydrique. (10^{-2} M)	$p\mathrm{S}^+$	2,05	2,05	2,05	2,06	2,07	2,08	2,09	2,11
	$\log k$	1,51	1,60	1,60	1,56	1,62	1,76	1,94	2,11

chlorhydrique et de chlorure de sodium, et une étude analogue a été effectuée sur le système ion (I) — trinitro-2.4.6 anisole (tableau I). La linéarité constatée permet de calculer pour chaque ion et pour chaque milieu, la constante du second ordre K' (*voir* tableau II) et, réciproquement, la proportionnalité entre k et S^+ permet de s'assurer de la validité des valeurs de $p\,(\mathrm{S}^+)$ attribuées à chaque mélange tampon.

La constante K' varie assez peu jusqu'à 40 % en masse de méthanol et augmente ensuite assez rapidement : elle est environ 10 fois plus grande dans le mélange à 85 % que dans le milieu à 8 %. Sa valeur pourrait fournir une indication sur l'acidité protonique intrinsèque du milieu si le niveau d'énergie des ions dont on étudie la disparition était indé-

TABLEAU II.

Valeurs de K' *pour les ions* (I) *et* (II) *à* $t = 20^{\circ}\mathrm{C}$.

% en MeOH...	8,2.	16,4.	25,0.	43,2.	53,0.	63,6.	74,6.	87,7.
$\log K'_1$	3,65	3,66	3,66	3,66	3,71	3,83	4,07	4,68
$\log K'_2$	4,25	4,28	4,35	4,46	4,54	4,60	4,89	5,38

pendant de la composition du mélange : le tableau II montre qu'il n'en est pas ainsi puisque les variations de K' ne sont pas identiques pour les ions (I) et (II). L'étude cinétique complète de l'ionisation de ces composés a été effectuée au laboratoire et fera l'objet d'une publication ultérieure. Elle montre, entre autres, que les valeurs de K diminuent lorsque la teneur en méthanol croît, ce qui implique une stabilisation progressive des ions étudiés et permet d'en fournir une estimation. Cette correction ne modifie

pas le sens des variations d'acidité à $[H^+]$ constant indiquées par K′ et en augmente seulement l'importance : contrairement à ce qui a parfois été avancé, l'acidité observée pour une concentration constante en protons solvatés est beaucoup plus forte en milieu méthanolique qu'en milieu fortement aqueux.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) F. Millot et F. Terrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2692.
(2) J. H. Fendler, E. J. Fendler, W. E. Byrne et C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 977.
(3) R. Gaboriaud et H. Escudier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 27.
(4) R. Gaboriaud, *Ann. Chim.*, 1967, p. 201.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation et analyse structurale du nitrate basique de zinc* $Zn(NO_3)_2$, $2Zn(OH)_2$. Note de Mme **Michèle Louër** et MM. **Daniel Louër** et **Dominique Weigel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le nitrate basique $Zn(NO_3)_2$, $2Zn(OH)_2$ cristallise dans le système monoclinique ($a = 7{,}01$ Å $\pm$ 0,05; $b = 9{,}65$ Å $\pm$ 0,05; $c = 11{,}21$ Å $\pm$ 0,05; $\beta = 101° \pm 1$), avec 4 molécules par maille. Le groupe spatial est $P\,2_1/c$. Les positions des 12 ions Zn^{2+} ont été déterminées grâce aux projections de Patterson et de Fourier sur les trois plans *hk*o, *h*o*l*, o*kl*.

L'existence du nitrate basique $Zn(NO_3)_2$, $2Zn(OH)_2$ a été mentionnée pour la première fois par Weigel, Imelik et Prettre [1], lorsqu'ils ont obtenu ce sel en poudre au cours de la pyrolyse du nitrate de zinc hexahydraté, mais ils n'ont publié aucune donnée cristallographique.

Par évaporation lente d'une solution de nitrate de zinc hexahydraté à 120°C, à l'air libre, nous obtenons des cristaux incolores, d'un nitrate basique de zinc [2]. L'analyse chimique conduit à la formule $Zn(NO_3)_2$, $2Zn(OH)_2$; le cation a été dosé par complexométrie (éthylène-diamine-tétracétique) et l'ion nitrate par la méthode de Dewarda [3]; les résultats des dosages sont les suivants :

	Pourcentages	
	expérimentaux.	calculés d'après la formule $Zn(NO_3)_2$, $2Zn(OH)_2$.
Zn^{2+}	50,55	50,54
NO_3^-	31,93	31,94

Les paramètres de la maille ont été déterminés par la méthode du cristal tournant. Ce sel cristallise dans le système monoclinique avec, pour paramètres :

$$a = 7{,}01\ \text{Å} \pm 0{,}05; \quad b = 9{,}65\ \text{Å} \pm 0{,}05; \quad c = 11{,}21\ \text{Å} \pm 0{,}05; \quad \beta = 101° \pm 1.$$

La densité oalculée, avec l'hypothèse de 4 molécules par maille est de 3,40; elle est en accord avec la densité mesurée par pienométrie qui est de 3,41 $\pm$ 0,05.

Nous avons représenté, sur la figure 1 et dans le plan *bc*, un cristal examiné au microscope. La connaissance des paramètres cristallins de la maille permet d'indexer les faces du cristal.

Nous avons mesuré l'angle α à l'aide d'un microscope muni d'une platine tournante; cet angle a pour valeur $81^{\circ} \pm 30'$. On constate que l'angle dont la tangente est égale au rapport des axes b et c ($b/c = 0,860$) a pour

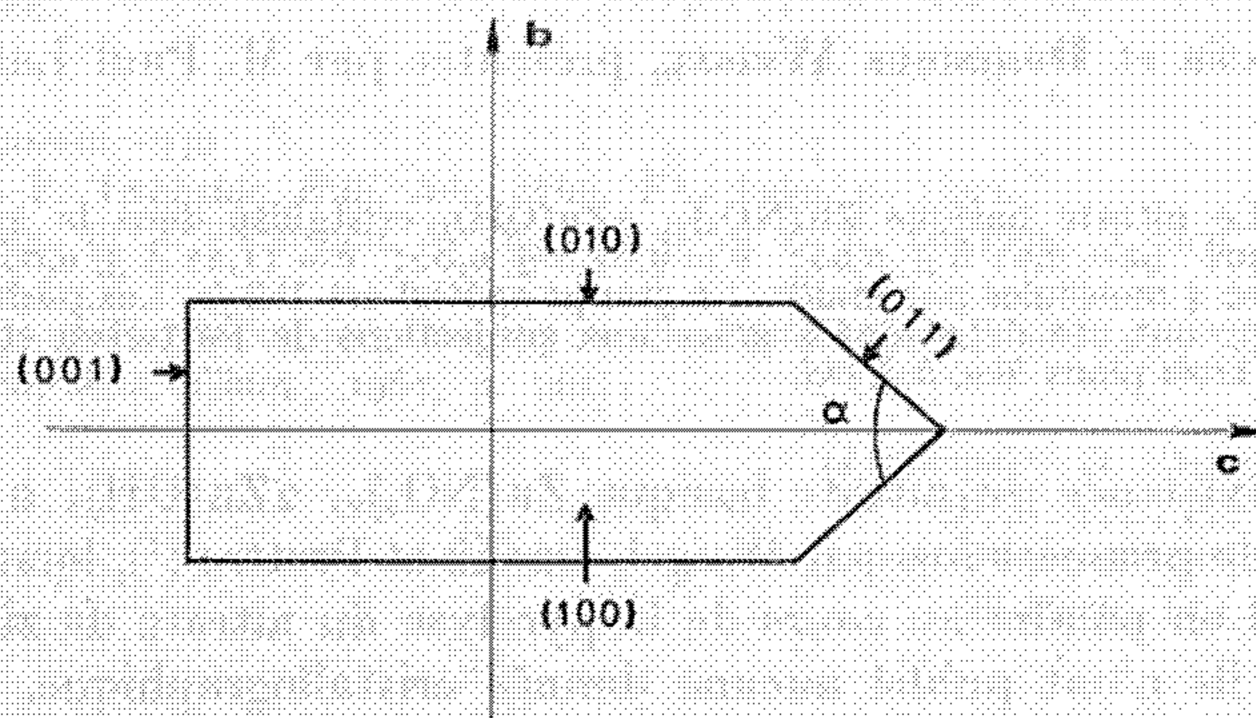


Fig. 1.

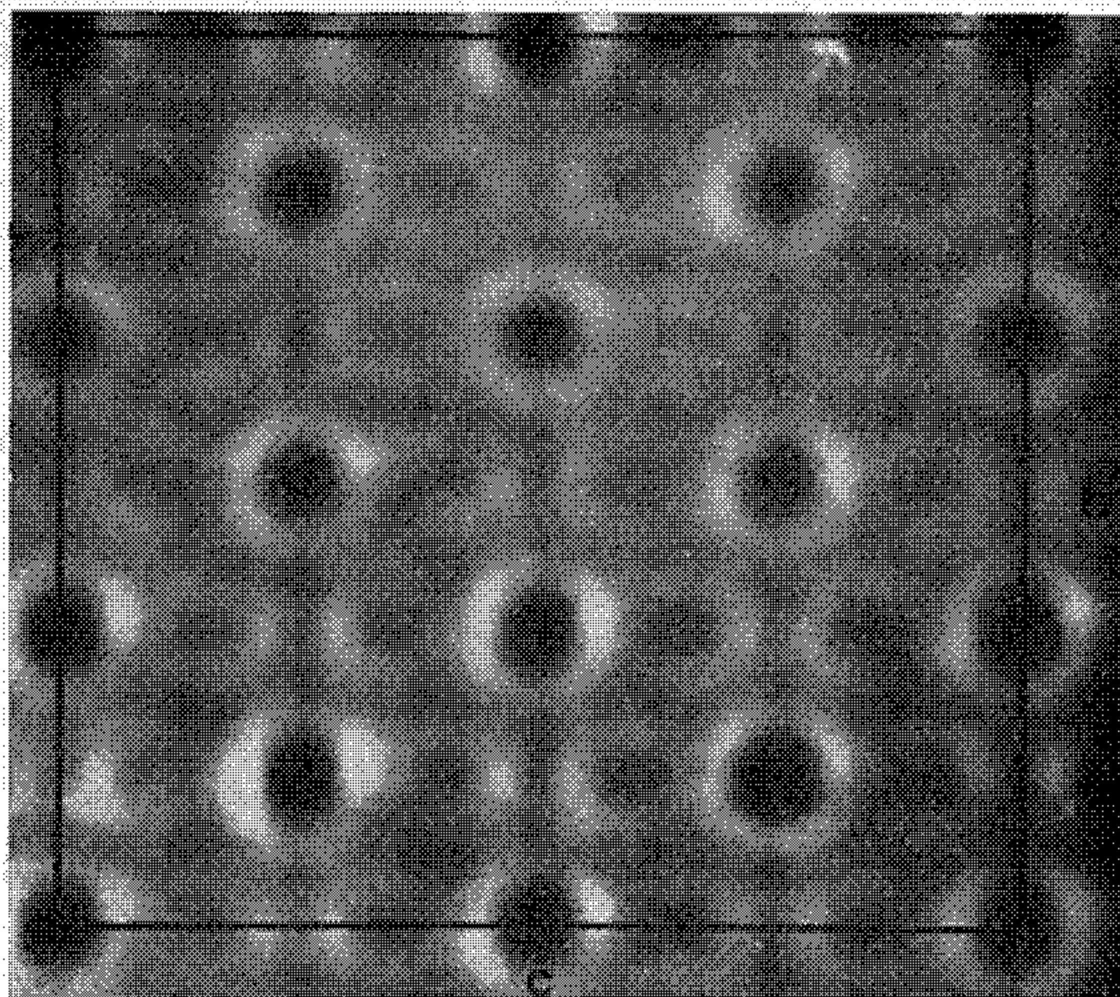


Fig. 2.

valeur $40^{\circ}42'$, c'est-à-dire sensiblement $\alpha/2$. Dès lors, l'indexation des faces du cristal est aisée. Nous avons noté, sur la figure 1, les indices naturels du cristal.

Les extinctions systématiques, déterminées d'après l'étude des diagrammes de Weissenberg suivant les trois directions, sont celles du groupe spatial $P\,2_1/c$.

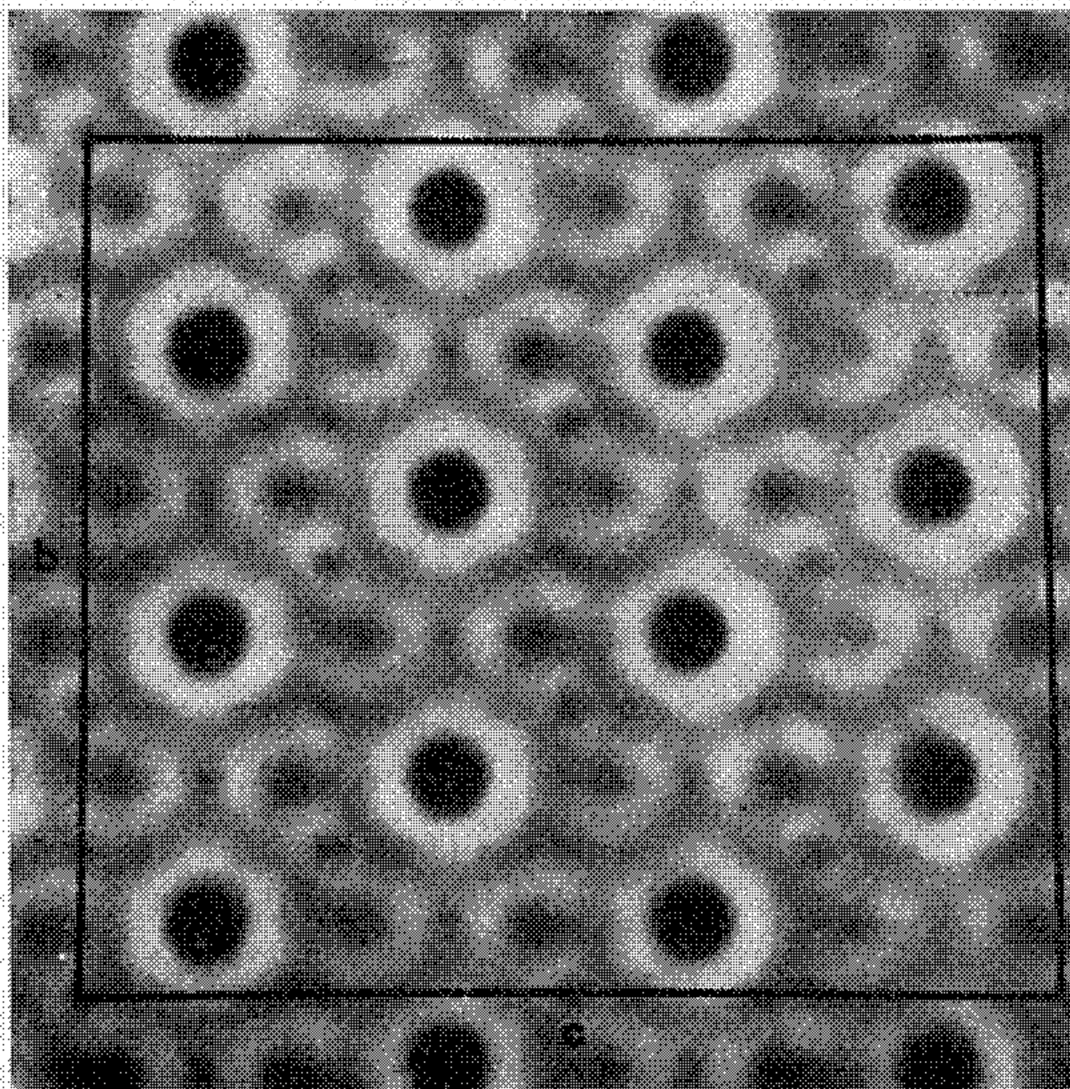


Fig. 3.

La mesure des intensités des taches de diffraction sur les strates *okl*, *hol* et *hko*, nous a permis d'effectuer les trois projections de Patterson correspondantes à l'aide du photosommateur harmonique de von Eller. Nous représentons, sur la figure 2, la projection *okl*. Nous en avons déduit les coordonnées des 12 ions Zn^{2+}, qui sont les suivantes (position $4e$ du groupe $P\,2_1/c$) :

$$
\begin{array}{llll}
0\ \frac{1}{12}\ \frac{1}{8}; & 0\ \frac{11}{12}\ \frac{7}{8}; & 0\ \frac{7}{12}\ \frac{3}{8}; & 0\ \frac{5}{12}\ \frac{5}{8}; \\
0\ \frac{5}{12}\ \frac{1}{8}; & 0\ \frac{7}{12}\ \frac{7}{8}; & 0\ \frac{11}{12}\ \frac{3}{8}; & 0\ \frac{1}{12}\ \frac{5}{8}; \\
0\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{8}; & 0\ \frac{3}{4}\ \frac{5}{8}; & 0\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{8}; & 0\ \frac{1}{4}\ \frac{7}{8}.
\end{array}
$$

Les trois projections de Fourier ont alors été effectuées d'après la méthode de l'atome lourd. La figure 3 représente la projection de Fourier *okl*.

Les atomes de zinc se trouvent dans les plans (100), chaque atome étant entouré par six voisins situés aux sommets d'un hexagone régulier dont il est le centre, comme le montre clairement la figure 3. Nous retrouvons ici une analogie avec la structure hexagonale de l'hydroxyde de zinc $\alpha Zn(OH)_2$ décrite par Feitknecht (⁴), et dont l'axe *a* a pour

valeur 3,14 Å. La distance des ions Zn^{2+} dans la structure de notre composé est de 3,2 Å.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) D. Weigel, B. Imelik et M. Prettre, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2215.
(2) D. Louër, *Thèse*, Rennes, 1969.
(3) R. Kieselbach, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 1944, p. 764.
(4) W. Feitknecht, *Z. Krist.*, A, 84, 1932, p. 173.

(*Laboratoire de Chimie générale B,*
Faculté des Sciences,
1, *quai Dujardin*, 35-*Rennes*, *Ille-et-Vilaine*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments dipolaires des dérivés phénylés du thiazole.* Note (*) de Mme **Jane-Marie Bonnier** et M. **Roger Arnaud**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Mesure des moments dipolaires des dérivés phénylés du thiazole dans le tétrachlorure de carbone à 20°C. Détermination par le calcul, selon la méthode L. C. A. O., des moments dipolaires de ces composés. Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux correspondants.

Dans le cadre d'une étude générale des moments dipolaires des complexes moléculaires résultant de l'interaction entre le tétracyanoéthylène et les dérivées phénylés du thiazole, nous avons été amenés à mesurer les moments dipolaires de ces derniers. De telles mesures effectuées précédemment s'étaient avérées très délicates du fait de la très faible solubilité des produits étudiés ([1]). Dans ce travail, la méthode utilisée est celle de Hedestrand ([2]) qui permet de calculer séparément la polarisation et la réfraction moléculaire des différents thiazoles, la connaissance de ces valeurs étant nécessaire pour la détermination des moment dipolaires des complexes. Les mesures ont été complétées par un calcul théorique des moments dipolaires.

Partie expérimentale. — Les constantes diélectriques sont mesurées à l'aide d'un dipolemètre « WTW » type DM 01 équipé d'une cellule DFL 2 thermostatée à 20°C. La mesure des indices de réfraction est faite à l'aide d'un interféromètre « Veb Carl Zeiss » ($\lambda = 5\,641$ Å), le solvant étant pris comme substance de référence. Les densités sont mesurées à l'aide d'une balance densimétrique.

Nos résultats sont obtenus avec une précision de $\pm$ 0,03 D.

Nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone comme solvant. Ce travail faisant partie d'une étude des moments dipolaires des complexes thiazole-T.C.N.E. son choix se justifiait d'une part, parce qu'il est apolaire et, d'autre part, parce qu'il solubilise assez bien le tétracyanoéthylène. Récemment cependant Metzger et coll. ([3]), à partir d'une étude cryométrique du système thiazole-tétrachlorure de carbone, ont envisagé l'hypothèse d'une interaction du type donneur-accepteur entre le thiazole et le tétrachlorure de carbone. Afin de nous rendre compte dans quelles limites de telles interactions pouvaient modifier la valeur des moments ainsi obtenus, nous avons également effectué les mesures dans le cyclohexane où il n'y a pas d'interactions notables avec le thiazole.

CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES. — Les calculs ont été effectués selon la méthode de Pariser-Parr; nous donnons très brièvement les éléments de la matrice hamiltonienne et les paramètres utilisés.

Les éléments diagonaux sont donnés par

$$F_{pp} = W_p + \frac{1}{2} q_{pp}\gamma_{pp} + \sum_{q \neq p} (q_r - 1)\gamma_{pq}$$

et les éléments non diagonaux par

$$F_{pq} = \beta_{pq} - \frac{1}{2} P_{pq}\gamma_{pq} \qquad \text{(atomes } p \text{ et } q \text{ voisins)},$$

$$F_{pq} = -\frac{1}{2} P_{pq}\gamma_{pq} \qquad \text{(atomes } p \text{ et } q \text{ non voisins)},$$

relations dans lesquelles P_{pq} représente les indices de liaisons entre les atomes p et q et q_{pp} la charge de l'atome p. Les intégrales de répulsion monocentriques γ_{pp} sont calculées à partir de la relation empirique établie par Paolini ([4]), les intégrales de répulsion bicentriques γ_{pq} sont évaluées par la méthode de la sphère uniformément chargée ([5]). Pour les atomes ne participant au système que par un seul électron, nous avons pris $W_p = -I_p$; pour le soufre, nous avons pris $W_s = -22{,}9$ eV. Pour le calcul des intégrales d'échange β_{pq} nous avons admis la proportionnalité

$$\frac{\beta^c_{pq}}{\beta^c_{ij}} = \frac{S_{pq}(\alpha^c_p + \alpha^c_p)}{S_{ij}(\alpha^c_i + \alpha^c_q)},$$

où les α^c sont les éléments diagonaux de la matrice de « cœur ».

Les intégrales de recouvrement S_{pq} ont été calculées précédemment ([6]).

Dans le cas des molécules possédant un nombre d'atomes élevé (diphényl-thiazole et triphényl-thiazole) nous avons corrigé les intégrales électroniques qui sont surestimées en utilisant les données fournies par Leroy ([7]). La géométrie utilisée pour effectuer nos calculs est celle décrite par Metzger et coll. ([8]), la liaison C—C aromatique a été prise égale à 1,39 Å et les liaisons C—C entre les deux cycles égales à 1,50 Å.

Notre calcul, du type L.C.A.O. implique la séparation des électrons σ et π pour le calcul du moment dipolaire. Par suite, les moments dipolaires calculés ne sont qu'approchés car l'on ne tient pas compte des interactions $\sigma - \pi$. Cependant, dans le cas où l'on étudie une série de composés, l'examen comparatif des moments calculés peut se justifier.

Le moment μ_π créé par la distribution des électrons π a été calculé à partir des diagrammes de charges nettes π.

La répartition des charges σ nécessaires pour obtenir les valeurs des moments dipolaires σ des molécules a été calculée selon la méthode de Del Re ([9]). Nous avons repris pour le carbone, l'azote et l'hydrogène les valeurs des paramètres données par Kier ([10]). Quant aux paramètres

concernant le soufre, nous avons utilisé les valeurs calculées par Metzger et coll. ([11]).

Les moments dipolaires totaux sont obtenus en ajoutant vectoriellement les moments σ et π.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

	Solvant : CCl_4.			Solvant : cyclohexane.			
Composés.	P_∞ (cm³).	R_∞ (cm³).	$\mu_{mesuré}$ (D).	P_∞ (cm³).	R_∞ (cm³).	$\mu_{mesuré}$ (D).	$\mu_{calculé}$ (D).
Thiazole	86,8	24,2	1,72	84,2	23,7	1,62	1,86
Phényl-2 thiazole	86,5	55,1	1,21	81,9	53,2	1,18	1,42
Phényl-4 thiazole	91,9	55	1,33	86,2	53	1,27	1,45
Phényl-5 thiazole	131	56,9	1,89	–	–	–	1,62
Diphényl-2.4 thiazole	95,9	85,7	0,70	96,7	86,3	0,69	0,98
Dipnényl-2.5 thiazole	115,9	96,5	0,96	117,3	95,2	1,02	1,18
Diphényl-4.5 thiazole	142,6	83,2	1,69	141,6	83,1	1,68	1,67
Triphényl thiazole	133,2	122,7	0,71	131,1	121,5	0,71	1,29

L'examen de ce tableau appelle les remarques suivantes :

— Il n'apparaît pas de différence notable entre les moments dipolaires mesurés dans le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane. La présence d'un complexe du type donneur-accepteur entre les différents thiazoles et le tétrachlorure de carbone aurait pour conséquence, si l'on néglige les interactions dipôle-dipôle induit et dipôle-quadrupôles, de surestimer les moments mesurés dans le tétrachlorure de carbone. Les résultats obtenus ne permettent donc pas de conclure à l'existence de tels complexes.

— Les valeurs expérimentales des réfractions moléculaires obtenues pour les dérivés phénylés du thiazole sont plus élevées que celles obtenues par additivité. Les réfractions calculées par additivité à partir de la réfraction du thiazole, du benzène et compte tenu d'un terme d'exaltation de 1 à 2 cm³ sont de 50-51 cm³ pour les dérivés monophénylés, 75-77 cm³ pour les dérivés diphénylés et 101-103 cm³ pour le dérivé triphénylé. Les plus grands écarts à l'additivité ont été obtenus lorsque le phényle est substitué en position 5 sur le cycle. Dans le cas du phényl-5 thiazole, l'exaltation pourrait être comparée à celle trouvée pour le système Ph—CH=CH=CH_2 et qui est de 4,8 cm³. En ce qui concerne le diphényl-2.5 thiazole, la comparaison pourrait être faite avec le système Ph—CH=CH—CH=CH—Ph.

Compte tenu des résultats de Lumbroso ([12]) qui remarque que l'exaltation importante constatée dans le cas des chaînes ouvertes ne se retrouve plus dans les cycles correspondants, on pourrait donc attribuer cet écart à l'additivité à la présence des substituants phényle sur le cycle (la substitution sur le cycle et la substitution sur la chaîne ouverte se traduisant par des exaltations comparables.)

— L'ordre de grandeur des moments dipolaires calculés, exception faite pour le triphényl-thiazole, est assez satisfaisant; cependant, les valeurs

calculées ne rendent pas parfaitement compte de la variation du moment dipolaire. L'imprécision sur la géométrie des composés et la méthode de calcul utilisée pour l'obtention de ces moments peuvent expliquer les écarts entre les moments mesurés et calculés.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) R. Arnaud, M. Gelus, J. C. Malet et J. M. Bonnier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2857.
(2) G. Hedestrand, *Z. Phys. Chem.*, 32, 1929, p. 428.
(3) R. Meyer, M. Meyer et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 21.
(4) L. Paolini, *Il Nuovo Cimento*, IV, 1956, p. 410.
(5) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466.
(6) M. Gelus, *Thèse Sciences physiques*, Grenoble, 1967.
(7) G. Leroy, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 291.
(8) L. Ducasse, E. J. Vincent et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1162.
(9) G. Del Re, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4031.
(10) L. B. Kier, *Tetrahedron Letters*, 37, 1965, p. 3273.
(11) E. J. Vincent, R. Phan Tan Luu et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3530.
(12) H. Lumbroso et D. M. Bertin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 276.

(*Laboratoire de Chimie générale*,
Cedex 53,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur l'observation d'un état stationnaire de vitesse prolongé au cours de l'évolution réactionnelle de la combustion lente du cyanogène.* Note (*) de Mmes **Janine Jeanjean**, **Françoise Gaillard-Cusin** et M. **Henri James**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'observation d'un état stationnaire de vitesse, anormalement prolongé, à considérer la consommation notable des réactifs, au cours de la combustion lente du cyanogène, semble pouvoir être interprété comme la conséquence d'une interaction des chaînes réactionnelles relatives à l'oxydation du cyanogène et de l'oxyde de carbone, produit intermédiaire de cette combustion.

Si l'observation, au cours d'une évolution réactionnelle, d'un état stationnaire de vitesse est un fait expérimental recherché en raison des possibilités d'interprétation cinétique qu'il permet ([1]), on doit généralement reconnaître le caractère transitoire d'une telle observation. Car si, selon la théorie des réactions en chaînes, on peut envisager des conditions diverses [([2]),([3])] d'établissement d'un état stationnaire prolongé, la consommation des réactifs s'oppose nécessairement, dans la réalité, au maintien d'un tel état.

Nous voulons signaler ici un cas d'observation expérimentale dont la particularité n'exclut pas une généralisation possible.

La combustion du cyanogène s'effectue selon deux grandes étapes ([4]), à savoir l'oxydation du cyanogène en oxyde de carbone et l'oxydation de ce composé en anhydride carbonique. Nous avons montré ([5]) et interprété ([6]) l'inhibition intense que subit cette dernière réaction par le cyanogène. Cette inhibition, rappelons-le, dépend d'une part, de la « capture » en phase gazeuse, par le cyanogène, des atomes d'oxygène, porteurs de chaînes de la réaction oxyde de carbone-oxygène et, d'autre part, d'un processus hétérogène faisant intervenir la compétition de chimisorption, à la paroi du réacteur, des deux combustibles en présence.

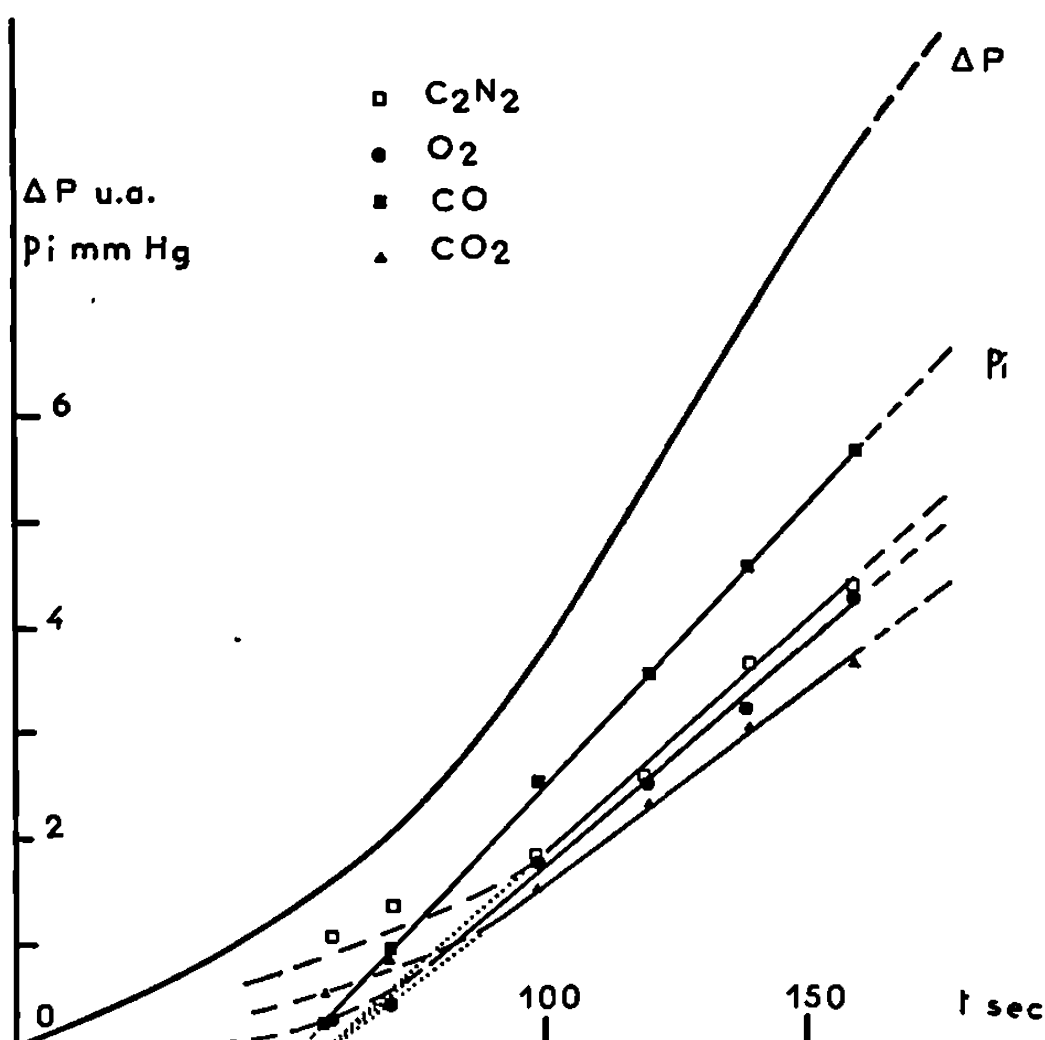
Le premier de ces processus suppose une interaction de chaînes réactionnelles dont l'aspect inhibiteur, vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, correspond à un effet *promoteur* de la réaction d'oxydation du cyanogène.

Sur le plan expérimental, la combustion lente du cyanogène a été étudiée, selon la méthode statique, par observation du bilan moléculaire de la réaction, c'est-à-dire des variations de pression du milieu gazeux, ainsi que par détermination, au cours de l'évolution réactionnelle, des concentrations des différents réactifs et produits en présence.

Sur la figure, relative à la réaction d'un mélange de cyanogène et d'oxygène, demi-stœchiométrique en cyanogène, dilué à l'hélium, a été représentée la courbe des variations ΔP, en unités arbitraires, de la pression du milieu réactionnel au cours du temps ainsi que les courbes représenta-

tives des variations de pression partielle p_i en réactifs consommés (cyanogène et oxygène) et en produits accumulés (oxyde de carbone et anhydride carbonique).

Dans la mesure où l'observation de l'état stationnaire *simultané* et *prolongé* des vitesses de disparition ou d'apparition des différents composés en présence s'accompagne d'une variation notable des concentrations des réactifs mis en œuvre, il semble impossible de rendre compte, de manière classique, de l'établissement de cet état stationnaire.



Mélange cyanogène-oxygène-hélium 0,5 S.
$\theta = 793°C$; P = 360 mm de mercure.

L'étude cinétique, en cours actuellement, fait apparaître, avec une bonne approximation, la validité de l'expression empirique suivante pour représenter la vitesse de consommation des réactifs ou d'accumulation des produits *durant la période d'existence de l'état stationnaire de vitesse :*

$$\frac{d(p_i)}{dt} = K_i (p_{C_2N_2})^1 (p_{O_2})^{\frac{1}{2}} (p_{CO})^{\frac{1}{4}},$$

expression dans laquelle : p_i est la pression partielle, consommée ou accumulée, d'un des composants i du milieu gazeux en réaction; $p_{C_2N_2}$, p_{O_2} et p_{CO} les pressions partielles instantanées des réactifs en présence; K_i une constante, différente pour chaque expression de « vitesse » mesurée respectivement aux divers composants.

Cette expression met en évidence, compte tenu de la présence, dans le mélange gazeux étudié, d'un excès d'oxygène relativement à la concentra-

tion stœchiométrique de combustion totale, l'effet de *compensation réactionnelle* intervenant entre le combustible initial et son produit « intermédiaire » de réaction.

Le mécanisme de la réaction est à définir, ce à quoi nous nous employons actuellement mais, dès maintenant, il est permis d'envisager l'incidence de cette observation sur la détermination de la cinétique des réactions de combustion au cours desquelles s'observe, simultanément à un état quasi-stationnaire de vitesse (7), l'accumulation de l'oxyde de carbone.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) S. W. BENSON, *The foundations of chemical kinetics*, Mc Graw Hill, 1960, p. 53.
(2) F. GAILLARD-CUSIN, H. JAMES et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 884.
(3) C. MARSAL, F. GAILLARD-CUSIN, C. LALO-KOURILSKY, H. JAMES et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1344.
(4) H. JAMES, *Thèse*, Paris, 1955.
(5) H. JAMES, *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 12, 1957, p. 1241 et 13, 1958, p. 83.
(6) F. CUSIN et H. JAMES, *J. Chim. Phys.*, 52, 1961, p. 162.
(7) N. N. SEMENOV, *Some problems of chemical kinetics and reactivity*, Pergamon Press, II, 1958, p. 117.

(*Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes températures, C.N.R.S.,* 45-*Orléans* 02, *Loiret.*)

THERMOCINÉTIQUE APPLIQUÉE. — *Influence de l'épaisseur d'un dépôt de faible conductivité thermique sur le mécanisme de vaporisation de l'azote liquide au contact d'une éprouvette de trempe.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Chevrier** et **Gérard Beck**, présentée par M. Georges Chaudron.

En conférant à la résistance thermique de passage entre l'éprouvette de trempe et l'azote liquide une valeur bien déterminée, la résistance critique, on augmente de façon considérable la vitesse de refroidissement grâce à la substitution soit de l'ébullition larvée ([3]) soit même de l'ébullition nucléée à la vaporisation en film (caléfaction).

Au cours du refroidissement par trempe d'un cylindre de nickel de 10 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur depuis la température ambiante jusqu'à la température d'ébullition de l'azote liquide, nous avons trouvé que la transition caléfaction-ébullition a lieu lorsque la température au centre de l'éprouvette est de $-180 \pm 5^{\circ}C$. Comme la vitesse de refroi-

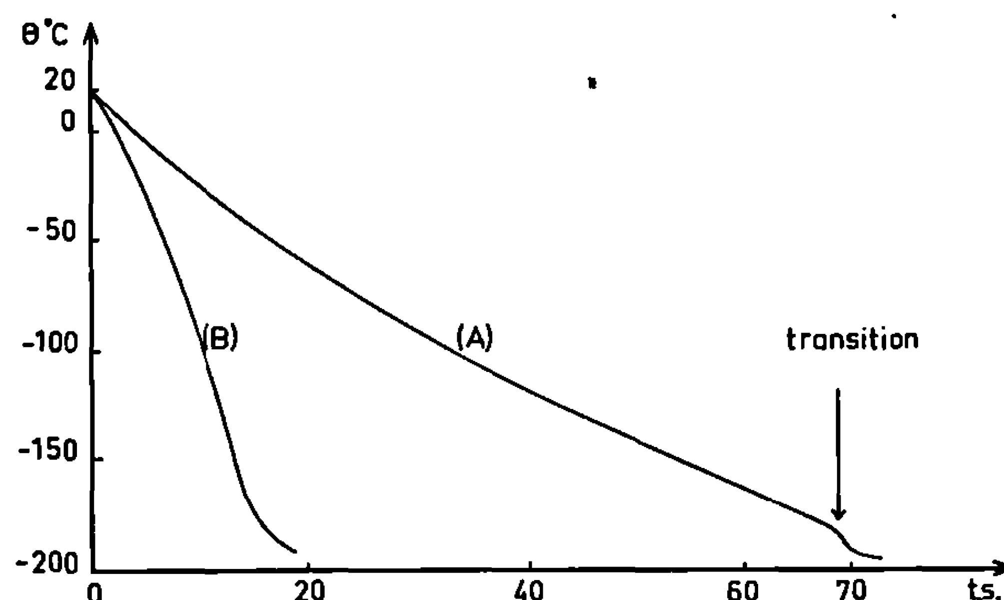


Fig. 1. — Trempe d'une éprouvette cylindrique en nickel de $\Phi = 10$ mm et $h = 10$ mm dans l'azote liquide depuis $\theta_0 = 20^{\circ}C$.
Variations de la température au centre de l'échantillon en fonction du temps dans :
(A) l'éprouvette nue;
(B) l'éprouvette enrobée d'un dépôt de paradibromobenzène de 0,5 mm d'épaisseur.

dissement ne dépasse pas $4^{\circ}C/s$, l'écart de température entre le centre et la surface de l'éprouvette reste inférieur à $5^{\circ}C$ ([1]). La température de transition caléfaction → ébullition est donc égale à $-185 \pm 5^{\circ}C$. L'écart entre cette température de transition et la température du liquide est environ 10 fois plus faible que celui que l'on observe dans le cas de la trempe dans l'eau bouillante ([2]) ce qui est en accord avec le rapport des enthalpies de vaporisation.

La comparaison des courbes A et B de la figure 1 montre que le refroidissement de trempe de l'éprouvette (courbe 1 A), est considérablement accéléré par la présence, à sa surface, d'un film de paradibromobenzène

de 0,5 mm d'épaisseur moyenne (courbe 1B). Notons que la transition caléfaction-ébullition se traduit sur la courbe 1A par une très légère anomalie qui n'existe pas sur la courbe 1B.

La figure 2 condense les résultats d'une étude systématique de l'influence, sur le refroidissement de trempe, de l'épaisseur d'un dépôt d'un haut

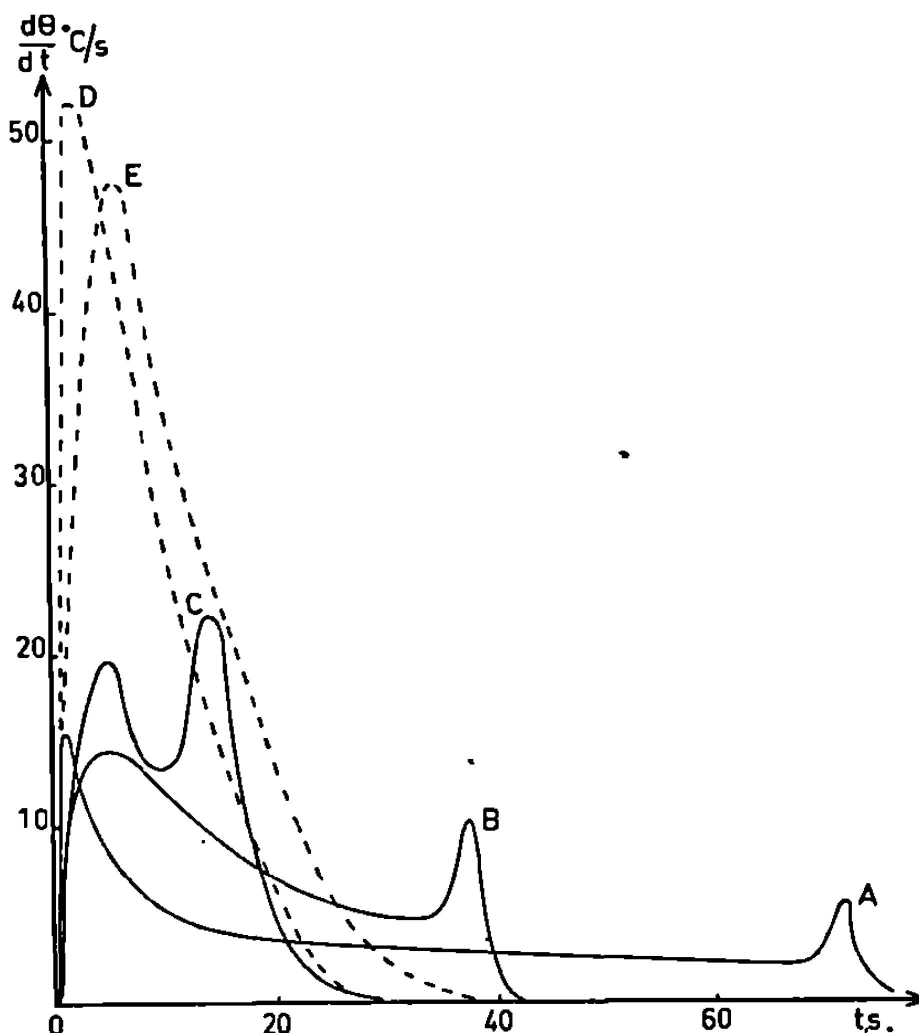


Fig. 2. — Trempe d'une éprouvette cylindrique en nickel de $\Phi = 10$ mm et $h = 10$ mm, dans l'azote liquide depuis $\theta_0 = 20°C$.

Variations de la vitesse de refroidissement en fonction du temps dans le cas où :

(A) l'éprouvette est nue : caléfaction pure;

(B) l'éprouvette est couverte par un dépôt de 0,2/100 de millimètre d'épaisseur de polymère; la caléfaction est perturbée : le régime initial est plus long, le refroidissement est plus rapide et la température de transition apparaît plus tôt;

(C) l'éprouvette est enrobée par un dépôt de 9/100 de millimètre d'épaisseur de polymère; la caléfaction, très perturbée, ne dure que 6 s;

(D) l'éprouvette est enrobée d'un dépôt de 20/100 de millimètre d'épaisseur de polymère : le refroidissement semble exclusivement dû à un régime d'ébullition;

(E) l'éprouvette est enrobée d'un dépôt de 50/100 de millimètre d'épaisseur de polymère; le rôle d'écran thermique du dépôt devient prépondérant et ralentit l'évacuation de la chaleur.

polymère organique. La courbe A est relative a l'éprouvette sans dépôt. On observe un refroidissement en régime de caléfaction qui dure 70 s suivi d'un refroidissement par ébullition nucléée qui dure 5 s environ.

Pour les épaisseurs de dépôt de 0,02 mm (courbe B) et 0,09 mm (courbe C) la caléfaction cède la place à l'ébullition larvée ([3]) caractérisée par un coefficient de transfert de la chaleur beaucoup plus élevé. Lorsque le dépôt atteint les épaisseurs de 0,20 mm (courbe D) puis de 0,50 mm (courbe E), l'ébullition larvée a disparu et tout le refroidissement est assuré par ébullition nucléée.

La courbe D correspond à la plus faible valeur de l'épaisseur, donc de la résistance thermique du dépôt conduisant à l'ébullition nucléée seule. Elle définit la vitesse de refroidissement la plus élevée que l'on puisse atteindre dans ces conditions de trempe. L'addition d'une résistance thermique supplémentaire ne peut qu'abaisser la densité du flux de chaleur transmis et, de ce fait, la vitesse de refroidissement (courbe E).

Il existe une valeur optimale de l'épaisseur du dépôt, donc de sa résistance thermique. Nous appelons cette valeur R_c, résistance critique. Elle dépend évidemment de la température initiale de trempe θ_0.

Nous interprétons l'ensemble de ces faits par les fluctuations de la conduction de la chaleur à travers le dépôt entre son contact direct avec le liquide et son isolement partiel de celui-ci par un film de vapeur. Dans le premier cas, en effet, l'écart total de température entre le métal et le liquide est pratiquement localisé dans le dépôt. Dans le second, au contraire, il est localisé essentiellement dans le film de vapeur dont l'effusivité thermique est tellement faible que son échange avec le dépôt devient négligeable par rapport à son échange avec le liquide ([4]). Dans ces conditions, l'équilibre dynamique d'entretien du film de caléfaction ne peut pas s'établir. On obtient localement une alternance mouillage-caléfaction qui se traduit par des oscillations de la température de la face de sortie du dépôt autour d'une valeur moyenne qui décroît constamment.

C'est le phénomène d'ébullition larvée tel que nous l'avons observé au cours du refroidissement de trempe dans l'azote liquide et que Moreaux ([3]) a déjà décrit dans celui de la trempe dans les solutions salines. On sait qu'il assure finalement un refroidissement plus rapide que la vaporisation en film, mais nettement plus lent que l'ébullition nucléée. Quand la résistance thermique du dépôt atteint ou dépasse la valeur critique R_c, le refroidissement est assuré par l'ébullition nucléée car, dans ce cas, la face de sortie du dépôt atteint une température égale ou inférieure à la limite inférieure L_i du domaine transitoire de vaporisation du liquide.

(*) Séance du 2 mars 1970.

([1]) T. F. Russel, Special Report n° 14, Iron Steel Inst., 1936.
([2]) G. Beck, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 793.
([3]) F. Moreaux et G. Beck, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1207.
([4]) G. Beck, *Thèse*, Nancy, 1968.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n°* 26, *Groupe de Métallurgie physique, E. N. S. M. I. M., parc de Saurupt,* 54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la comparaison des résultats fournis par les mesures de dureté et de résistivité lors de l'étude de la restauration et de la recristallisation du zirconium pur.* Note (*) de MM. **Marc Billion**, **Louis Renucci** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

La variation concomitante de la résistivité et de la dureté, après recuit aux températures supérieures à 150°C, s'explique par la seule élimination des dislocations. Le décalage apparent entre les taux de restauration de ces deux propriétés provient de ce que la résistivité à 20,4°K est proportionnelle à la densité des dislocations alors que la dureté est proportionnelle à la racine carrée de cette grandeur.

Au cours de nos précédentes études nous avions mis en évidence le rôle de la pureté avec la température de recristallisation du zirconium [(1), (2)]. Celle-ci était suivie par micrographie, par rayons X et par mesure de résistivité électrique à basse température. Nous avons obtenu un excellent accord entre ces trois méthodes. Afin de rendre plus facilement comparables les résultats obtenus, par résistivité, sur des échantillons de pureté différente, nous avions représenté la variation de cette grandeur par son taux de restauration :

$$\tau_\rho = \frac{\rho_{25} - \rho_T}{\rho_{25} - \rho_{600}},$$

où ρ_{25}, ρ_T et ρ_{000} sont les résistivités mesurées à 20,4°K après un fort écrouissage à la température ambiante (ρ_{25}) puis après des recuits cumulatifs de 15 h à des températures croissantes $T(\rho_T)$ et enfin à 600°C (ρ_{000}). La température de recristallisation se situe en effet toujours, pour les zirconiums étudiés, entre 25 et 600°C.

Pour suivre l'évolution de la dureté Vickers, mesurée à la température ambiante, après les recuits successifs, nous avons adopté le même type de représentation et défini le taux de restauration de la dureté τ_D par la formule

$$\tau_D = \frac{D_{25} - D_T}{D_{25} - D_{600}}.$$

Les deux courbes relatives à τ_ρ et τ_D sont relativement proches pour le zirconium purifié par fusion de zone sous très haut vide statique (*fig.* 1). La recristallisation se produit dans un domaine de température assez étroit au voisinage de 160 à 180°C. La concordance est par contre beaucoup moins bonne pour le zirconium Van Arkel de haute pureté (*fig.* 2). La température de recristallisation est plus élevée et beaucoup moins bien définie; mais surtout la restauration de la dureté accuse un retard très net sur celle de la résistivité. Nous avons recherché la cause de cette divergence dans le mécanisme même de la restauration et de la recristallisation.

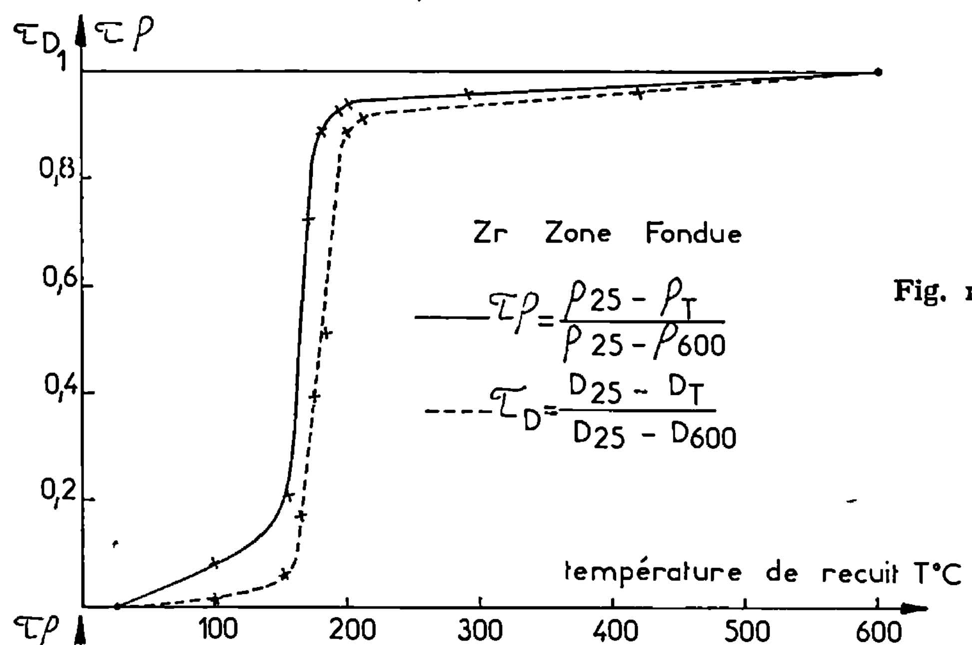


Fig. 1.

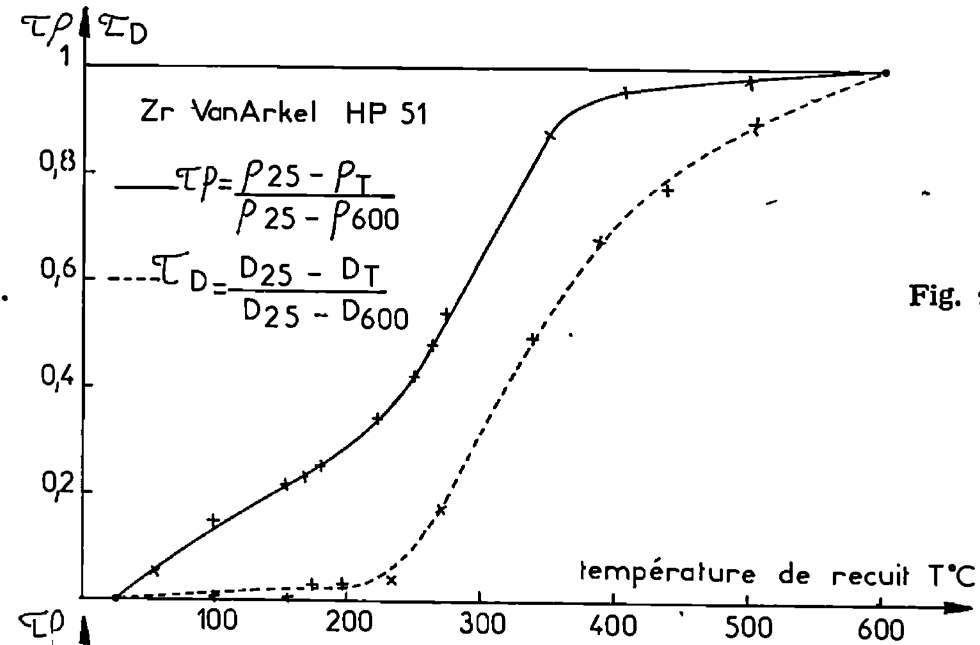


Fig. 2.

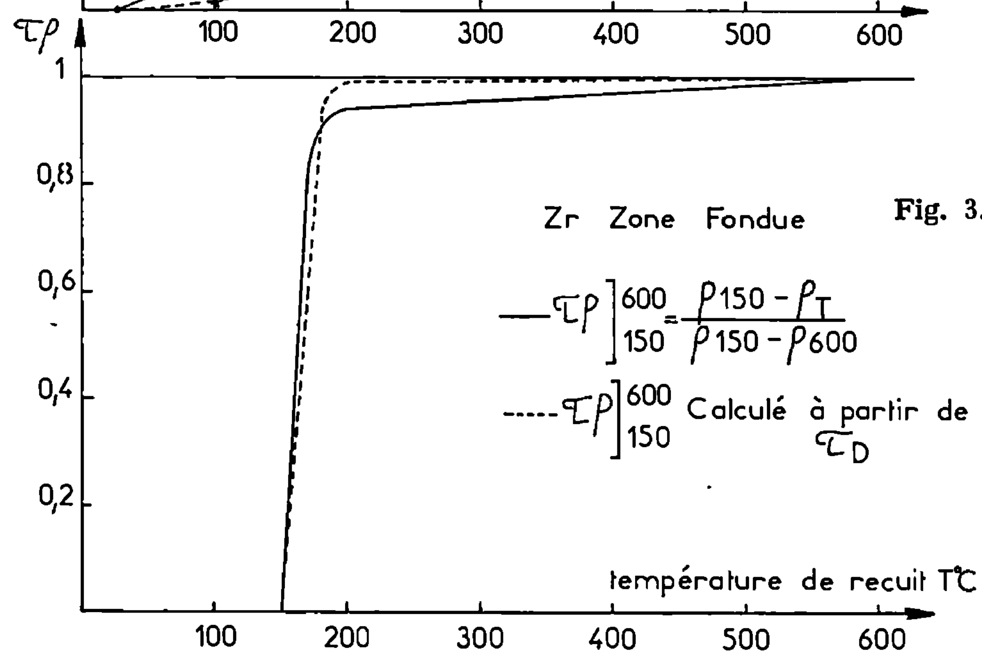


Fig. 3.

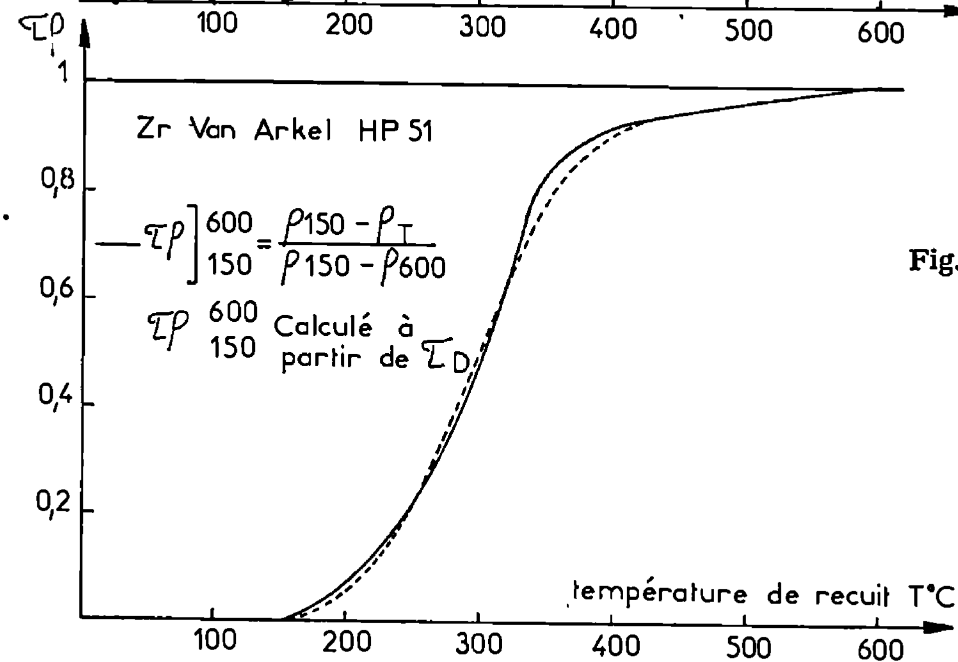


Fig. 4.

Ces courbes montrent que la dureté reste constante après les recuits tant que la température ne dépasse pas 150°C, alors qu'il se produit déjà une légère restauration de la résistivité. Celle-ci doit donc s'interpréter comme étant due à l'élimination de défauts ponctuels ou à une interaction impureté-défauts. Au-dessus de cette température la variation concomitante de la résistivité et de la dureté peut trouver son origine dans l'élimination des dislocations.

La résistivité électrique à 20,4°K est proportionnelle à la densité de dislocation N et à la concentration en défauts ponctuels C_p. Elle comprend en outre un terme, fonction de la température de mesure et de la pureté, et qui est donc constant pour un échantillon donné ρ_0 :

$$\rho = \rho_0 + k_1 N + k_2 C_p.$$

En supposant le terme $k_2 C_p$ négligeable pour les échantillons recuits au-dessus de 150°C, il vient

$$\rho_{150} = \rho_0 + k_1 N_{150}, \qquad \rho_T = \rho_0 + k_1 N_T \qquad \text{et} \qquad \rho_{600} = \rho_0 + k_1 N_{600},$$

où N_{150}, N_T et N_{600} sont les densités de dislocations à ces trois températures. Il est donc préférable de définir le taux de restauration de la résistivité entre 150 et 600°C puisqu'il est alors égal au taux d'élimination des dislocations :

$$\tau_\rho]_{150}^{600} = \frac{\rho_{150} - \rho_T}{\rho_{150} - \rho_{600}} = \frac{N_{150} - N_T}{N_{150} - N_{600}}.$$

Nous avons montré par ailleurs ([3]) que l'accroissement de dureté provoqué par le laminage était proportionnel à la racine carrée du nombre de dislocations introduites :

En appliquant la même loi à l'élimination des dislocations lors des recuits :

$$D_{150} - D_{600} = k\sqrt{N_{150} - N_{600}},$$

$$D_T - D_{600} = k\sqrt{N_T - N_{600}},$$

$$\tau_D]_{150}^{600} = \frac{D_{150} - D_T}{D_{150} - D_{600}} = \frac{\sqrt{N_{150} - N_{600}} - \sqrt{N_T - N_{600}}}{\sqrt{N_{150} - N_{600}}} = 1 - \sqrt{1 - \frac{N_{150} - N_T}{N_{150} - N_{600}}},$$

$$\tau_D]_{150}^{600} = 1 - \sqrt{1 - \tau_\rho]_{150}^{600}} \qquad \text{ou} \qquad \tau_\rho]_{150}^{600} = 2\tau_D]_{150}^{600} - (\tau_D]_{150}^{600})^2.$$

Si les hypothèses que nous avons formulées sont valables, cette expression doit être vérifiée par nos résultats expérimentaux. Nous avons porté à titre de comparaison, sur la même figure, le taux de restauration de la résistivité électrique $\tau_\rho]_{150}^{600}$ tel qu'il se déduit des mesures de résistivité et tel qu'il peut être calculé à partir du taux de restauration de la dureté $\tau_D]_{150}^{600}$. La coïncidence de ces deux types de courbe est excellente tant pour le zirconium de zone fondue (*fig.* 3) que pour le zirconium Van Arkel (*fig.* 4).

Ceci confirme donc, *a posteriori*, nos hypothèses :

1° L'accroissement de résistivité électrique introduit lors du laminage est dû essentiellement aux dislocations : il est proportionnel à leur densité.

2° Un léger accroissement supplémentaire, probablement dû aux défauts ponctuels, s'élimine lors des recuits aux températures inférieures à 150°C.

3° L'accroissement de dureté introduit lors du laminage est dû aux dislocations : il est proportionnel à la racine carrée de leur densité.

4° Les variations de résistivité et de dureté consécutives aux recuits effectués aux températures supérieures à 150°C traduisent un seul et même phénomène : l'élimination des dislocations.

Le décalage apparent entre les deux courbes (*fig.* 1 et 2) est inhérent au mode de mesure. La variation de dureté permet de mettre en évidence l'étalement de la fin de la recristallisation.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) M. Billion et J. P. Langeron, 9e *Colloque I.N.S.T.N.*, Saclay, juin 1965, p. 97.
(2) L. Renucci, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 425.
(3) L. Renucci et J.-P. Langeron, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 954.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Viscoplasticité des métaux cubiques à faces centrées.* Note (*) de M. **Maurice Leroy**, transmise par M. Louis Néel.

Étude de la déformation anisotrope de cristaux d'aluminium et de cuivre à l'aide de champs magnétiques intenses et puisés. Les vitesses de déformations $\dot{\varepsilon}$ sont de 10^5 s^{-1}.

Nous soumettons des éprouvettes monocristallines de métaux cubiques à faces centrées (cuivre, aluminium) à des champs magnétiques intenses et pulsés. Les champs magnétiques $\vec{B}$ créés atteignent 5,5 Wb.m^{-2} en 27 μs environ. La fréquence est 8 700 Hz et la durée totale de l'impulsion varie de 2.10^{-4} à 4.10^{-4} μs. Les éprouvettes sont des anneaux plans d'axe [100], [110] ou [111] placé parallèlement à $\vec{B}$. Les champs B créent dans l'épaisseur de peau des contraintes macroscopiques radiales uniformément réparties.

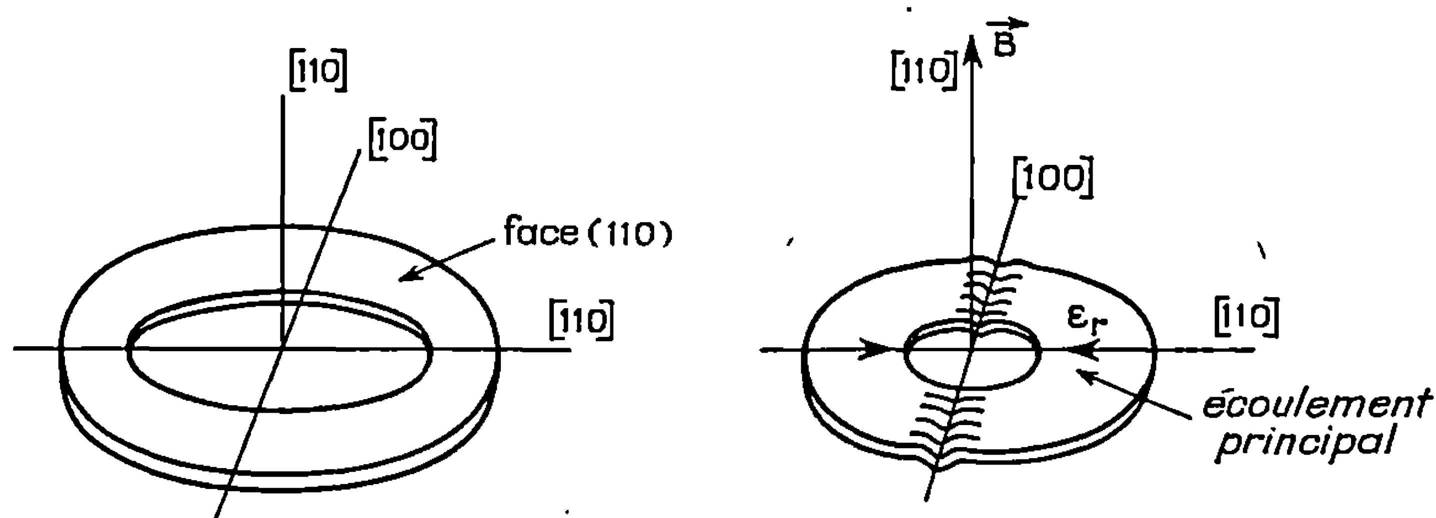


Fig. 1. — Déformation anisotrope d'un cristal [110]
[110]//$\vec{B}$

Nous avons mesuré les valeurs de la déformation ε, le taux de segments de dislocations N et la valeur de l'écrouissage (dureté Wickers). Les expériences sont faites pour diverses valeurs de $\vec{B}$ selon la température pour $5°K \leqq T \leqq 1000°K$. La contrainte radiale atteint 150 kg.cm^{-2} durant 50 μs aux champs les plus élevés. La vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ est voisine de 10^5 s^{-1}.

La déformation ε est composée de deux termes principaux :

1° une déformation ε_t de compression liée à la diminution du diamètre moyen de l'anneau;

2° une déformation ε_c de traction pure liée à l'écoulement du matériau, c'est-à-dire à la variation de largeur de l'anneau.

La mesure de ε_t renseigne directement sur l'écoulement viscoplastique anisotrope des cristaux.

L'aluminium sollicité à 4,7 Wb.m^{-2} à l'ambiante donne les types de déformation de la figure 1. Les valeurs de ε_t et ε_c sont données par les

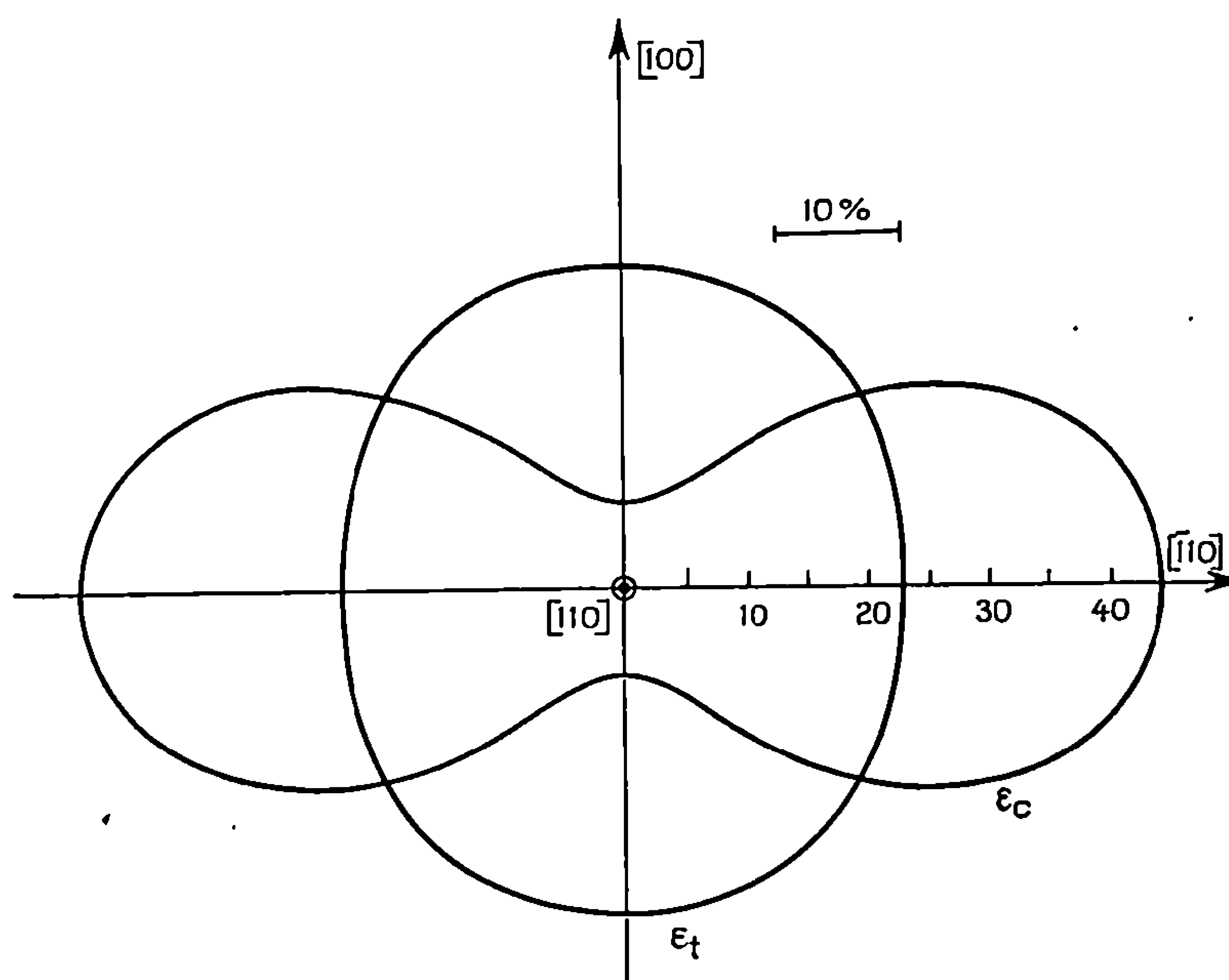


Fig. 2. — Courbes expérimentales de la déformation d'un cristal d'aluminium [110] soumis à 4,7 Wb.m⁻². T = 293°K.

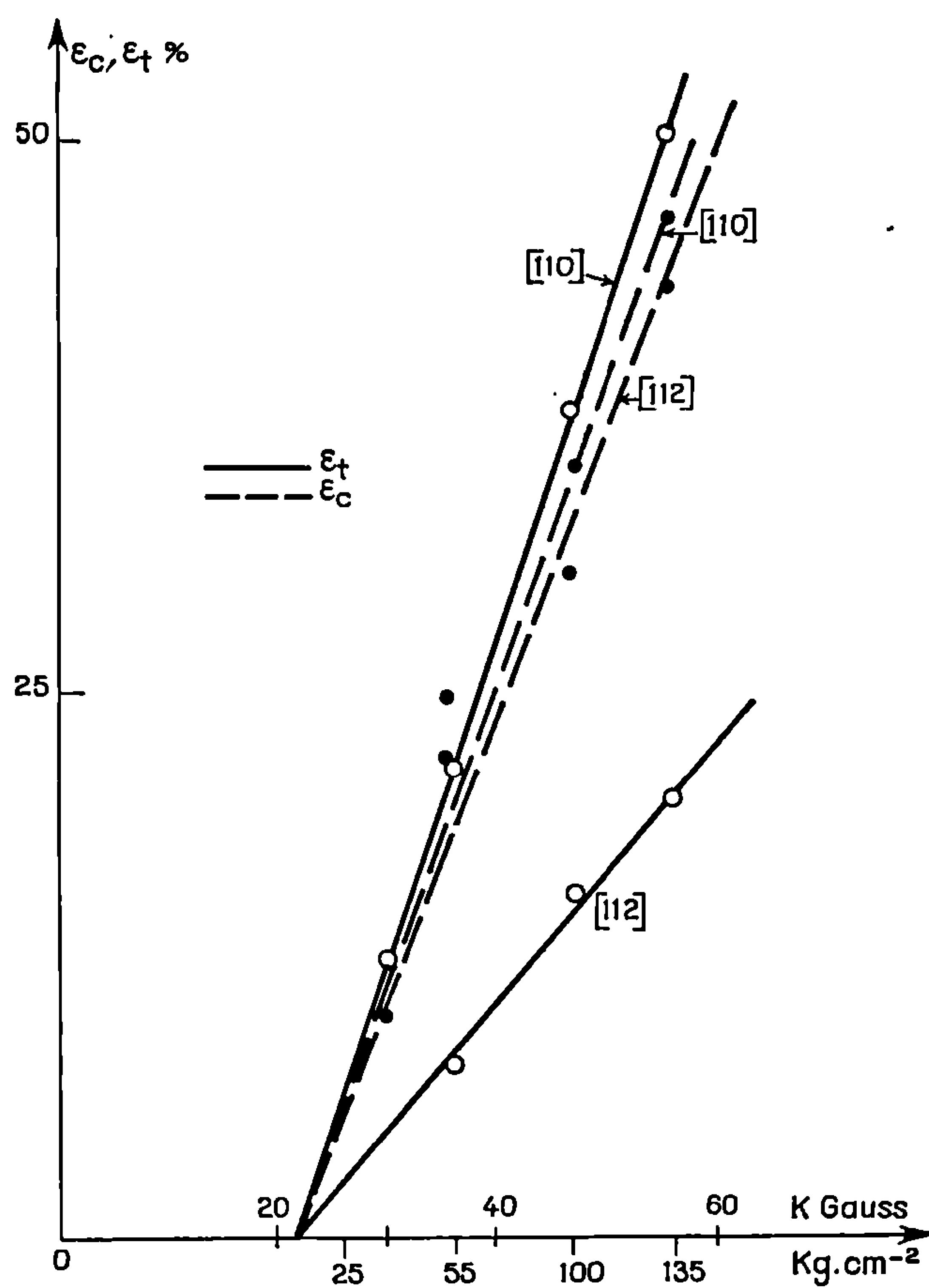


Fig. 3. — Variation de ε_c et ε_t en fonction des champs magnétiques.
Les mesures sont faites sur un cristal [111] d'aluminium dans les directions [110] et [112].

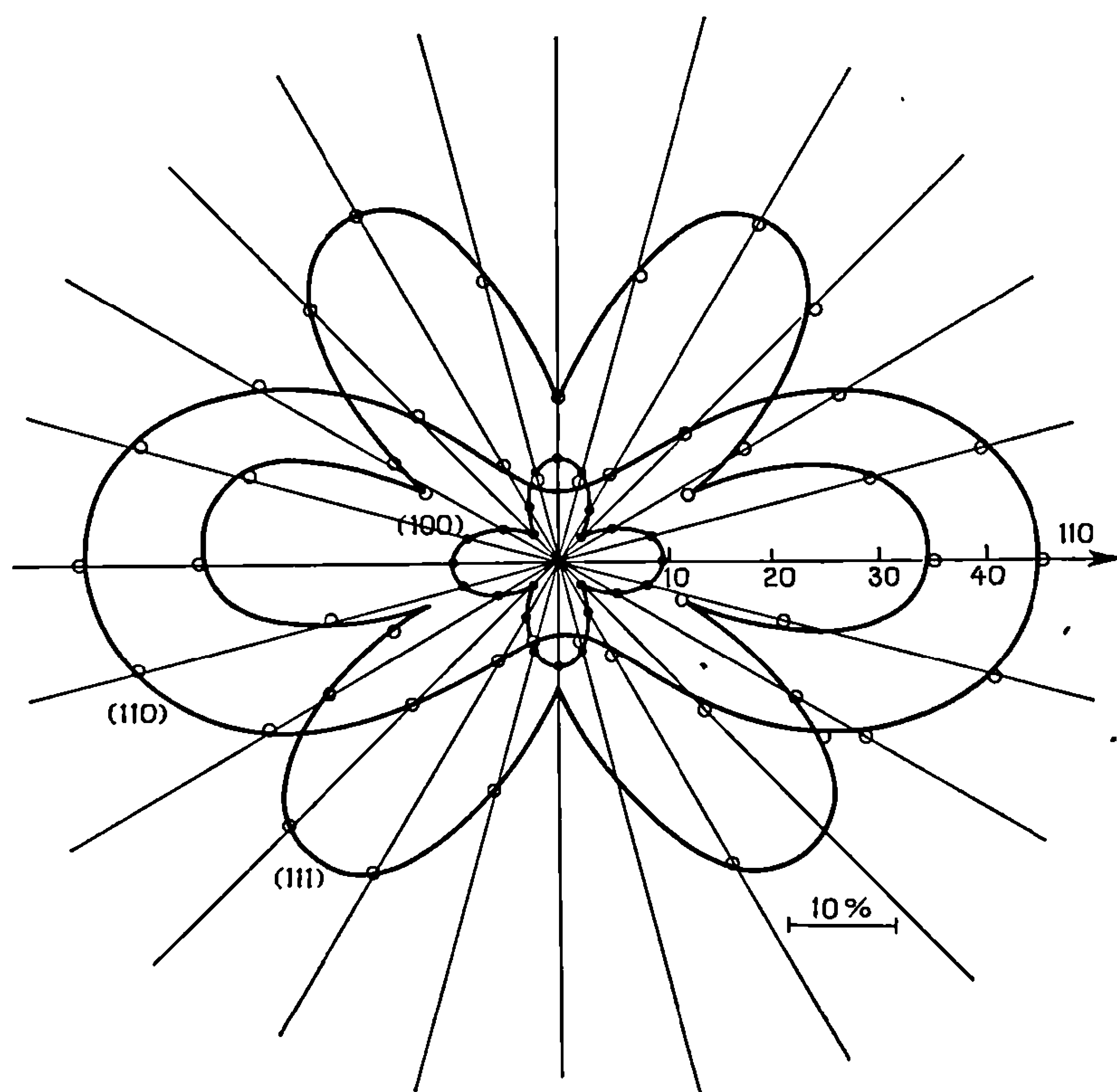


Fig. 4. — Courbes comparatives de la déformation ε_t de cristaux [100], [110] et [111] d'aluminium sollicités à 4,7 Wb.m^{-2} à l'ambiante.

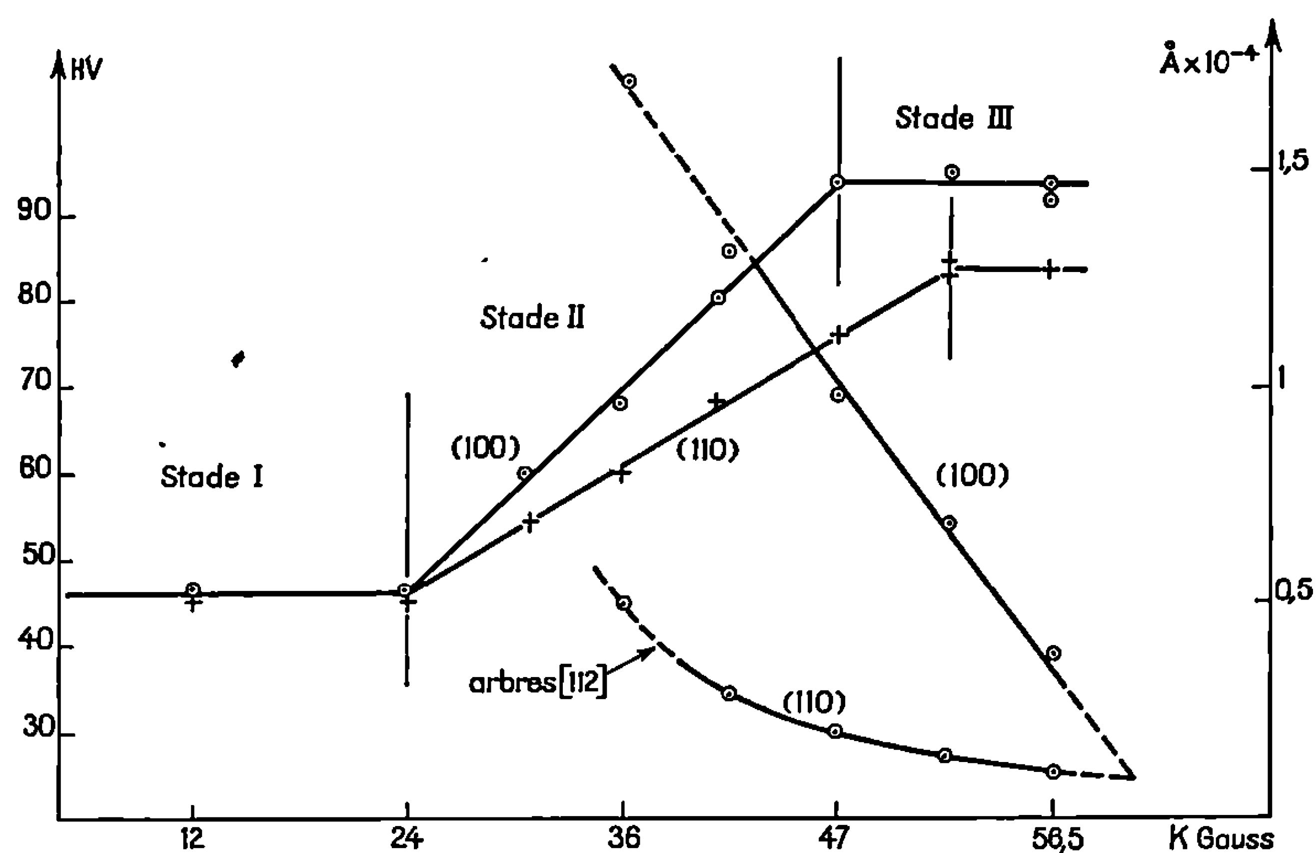


Fig. 5. — Écrouissage et grandeur des cellules de dislocations de cristaux [100] et [110] de cuivre sollicités à 5°K.

courbes de la figure 2. On remarque que ε_t est de symétrie binaire, le maximum de ε_t est situé au voisinage de la direction [110] et vaut 45 %. Les déformations sont proportionnelles aux champs $\vec{B}$ et dépendent de

la température. Les courbes de la figure 3 sont celles d'un cristal [111] parallèle à $\vec{B}$ d'aluminium sollicité à 3, 3,6, 4,7 et 5,65 $Wb.m^{-2}$.

L'étude comparative de la déformation ε_t permet de montrer que l'écoulement viscoplastique varie suivant les plans cristallographiques; on a notamment $\varepsilon_{t[100]} < \dot{\varepsilon}_{[100]} < \varepsilon_{[111]}$. Les courbes de la figure 4 mettent en évidence ce phénomène.

Dislocations et écrouissage. — Des lames minces, prélevées dans les directions [110] (directions préférentielles d'écoulement), montrent la

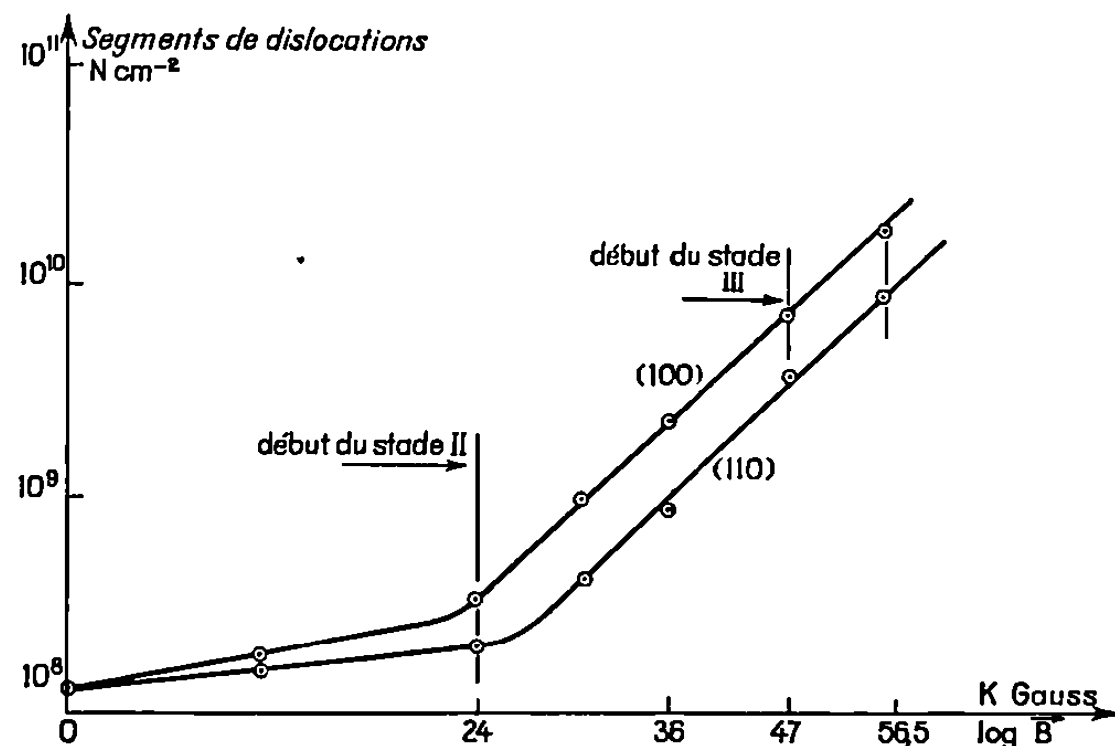


Fig. 6. — Densité N de segment s de dislocations obtenue dans des cristaux de cuivres [100] et [110] déformés à 5°K.

mise en parois des dislocations sous forme de blocs lamellaires réguliers d'orientation [211].

Aux champs élevés, la grandeur des cellules est de l'ordre de 1000 Å. Pour l'aluminium, la proportion de boucles par rapport aux segments de dislocation vaut 1,21 à l'ambiante. Pour le cuivre les arbres de la forêt de dislocations sont orientés suivant [211].

Les courbes expérimentales des figures 5 et 6 mettent en évidence :

1° les trois principaux stades de durcissement des cristaux;

2° un écrouissage linéaire indépendant de la température [(1), (2)];

3° la densité du nombre N de segments de dislocation en fonction du logarithme des champs magnétiques $\vec{B}$ est une droite d'inclinaison variable en fonction de la température. A 5°K, le seuil de multiplication des dislocations du cuivre correspond à une contrainte de 25 $kg.cm^{-2}$.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) Friedel, *Dislocations*, Pergamon, 1964.

(2) Saada, *Étude théorique de l'écrouissage* (*Thèse*, Paris, 1961).

(*E.N.S.M., Laboratoire de Physique du Métal,*
3, rue du Maréchal-Joffre,
44-Nantes, Loire-Atlantique.)

MÉTALLURGIE. — *Influence de la composition chimique et de la structure d'aciers inoxydables sur leur possibilité de durcissement par précipitation.* Note (*) de Mme Françoise Bourelier, MM. Manuel Da Cunha Belo et Jean Montuelle, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent que le durcissement par revenu d'aciers inoxydables renfermant du cobalt et du molybdène est possible dans certaines conditions par un mécanisme de précipitation de phases intermétalliques; cette possibilité est liée à l'existence préalable d'une structure martensitique.

La réalisation de nouveaux aciers à caractéristiques mécaniques très élevées est actuellement l'objet de nombreuses études; dans ce domaine, on peut citer, en particulier, la mise au point des aciers « maraging » (1). Ces alliages, remarquables du point de vue mécanique, n'ont cependant qu'une résistance assez modeste aux divers types de corrosion et nécessitent toujours un revêtement protecteur. On comprend l'intérêt qui s'attacherait à l'obtention d'alliages du même genre mais qui présenteraient, en outre, une résistance à la corrosion comparable à celle des aciers inoxydables.

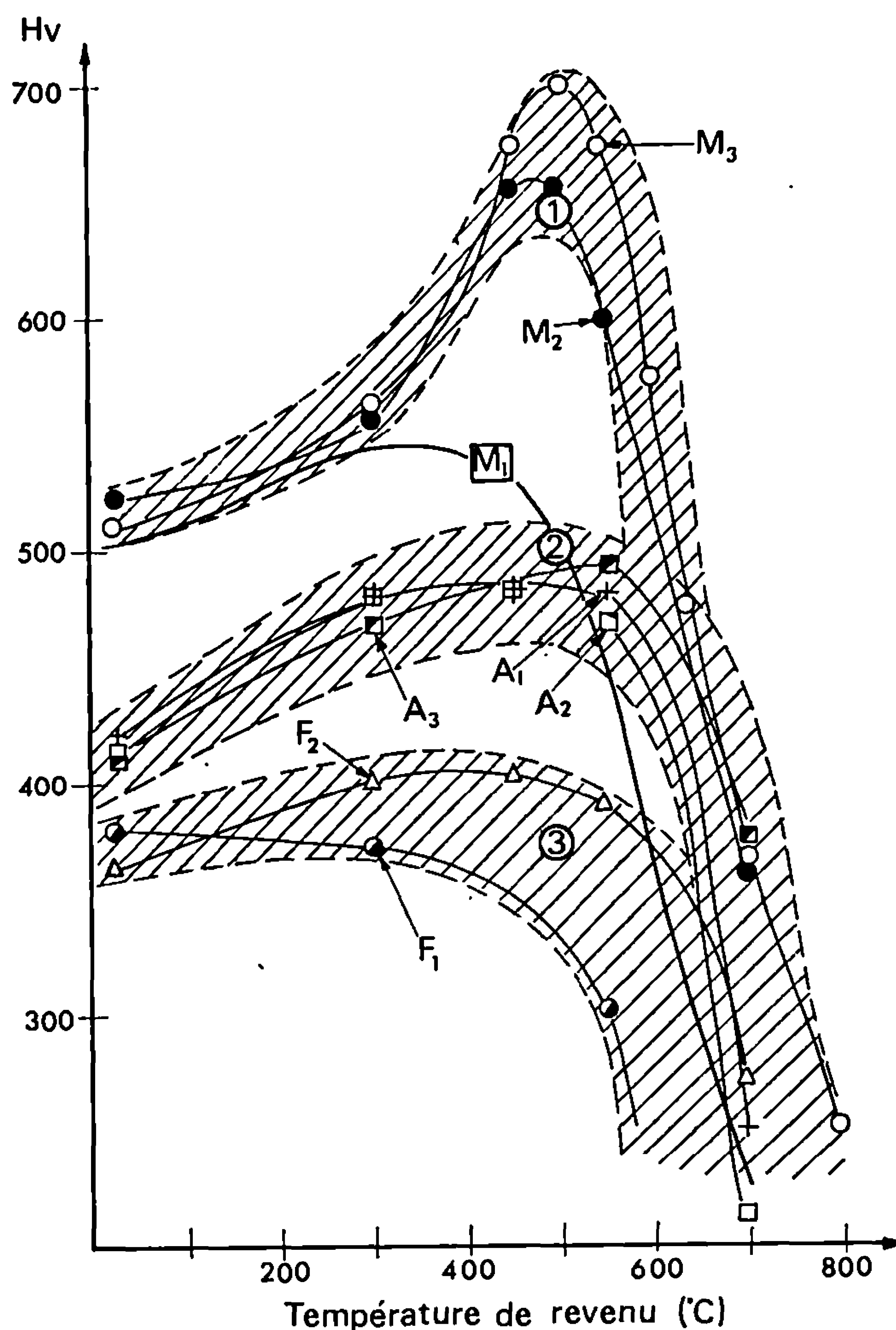
Pour réaliser un tel compromis, on peut tout d'abord songer à l'incorporation aux aciers maraging (alliages à 18 % Ni, 8 % Co, 4 % Mo) d'une quantité de chrome compatible avec l'inoxydabilité et le maintien d'une structure martensitique [(2), (3), (4)]. Une seconde solution peut être trouvée dans la création d'un revêtement protecteur définitif obtenu par diffusion superficielle de chrome dans l'acier maraging de base; nous avons déjà montré [(5), (6)] que, dans ces conditions, il se forme une couche protectrice d'austénite d'une composition proche d'un acier inoxydable au molybdène éliminant notamment les risques de fragilisation par l'hydrogène de la martensite sous-jacente. Nous nous proposons d'examiner ici une troisième possibilité : il s'agit de créer, dans une matrice d'acier inoxydable du type 18 % Cr, 10 % Ni des conditions de composition chimique et de structure telles qu'un mécanisme de durcissement par précipitation de phases intermétalliques soit possible au cours d'un traitement thermique de revenu.

TABLEAU.

Composition chimique et structure à l'état écroui des aciers étudiés.

Structure à l'état écroui.	Acier.	Cr.	Ni.	Co.	Mo.	C.	Divers.
Martensitique.	M_1......	19,08	9,42	–	0,060	0,02	–
	M_2......	18,5	9,2	–	3,00	0,02	–
	M_3......	17,0	8,41	8,00	3,00	0,02	–
Austénitique.	A_1......	17,45	15,75	–	5,40	0,014	Cu : 2,65
	A_2......	15,0	17,6	7,6	2,3	0,015	Cu : 0,04
	A_3......	16,1	14,5	7,5	5,00	0,014	Cu : 2,45
Ferritique.	F_1......	17	–	–	–	0,10	–
	F_2......	15,2	–	7,8	2,8	0,09	–

En ce qui concerne la composition chimique, l'action « synergique » bien connue du cobalt et du molybdène dans les processus de précipitation, nous a conduits à étudier une série d'aciers inoxydables synthétiques renfermant ces deux éléments dans une proportion voisine de celle qui



Évolution en fonction de la température de la dureté Vickers de différents types d'aciers inoxydables (dureté Vickers sous 1000 g).

1 : aciers martensitiques à l'état écroui;
2 : » austénitiques à l'état écroui;
3 : » ferritiques à l'état écroui.

caractérise les aciers maraging. Ces alliages sont obtenus par fusion de métaux purs au four à plasma sous atmosphère d'argon et d'hydrogène ([7]), ou à partir d'aciers inoxydables industriels, réajustés en nickel, dans lesquels on pratique les additions de colbalt et éventuellement de molybdène (*voir* tableau).

Nous avons rejeté l'étude de ces alliages à l'état parfaitement recuit; ils sont en effet, dans ces conditions, totalement austénitiques ou totalement ferritiques et leur faible densité de défauts ne permet pas le durcissement

par précipitation. C'est pourquoi tous les aciers ont été par la suite étudiés après une déformation plastique importante (écrouissage de 97 % par laminage à l'ambiante). Suivant leur composition chimique, les alliages se caractérisent à l'état écroui, soit par une structure martensitique (martensite d'écrouissage : alliages M), soit par une structure austénitique écrouie (alliages A), soit enfin par une structure ferritique écrouie (alliages F).

Après écrouissage, les échantillons subissent un traitement thermique de 17 h dans un domaine de températures compris entre l'ambiante et 1100°C. Le diagramme de la figure indique les possibilités de durcissement des trois structures envisagées; elles sont excellentes pour les martensites d'écouissage, moyennes pour les austénites écrouies et nulles pour les ferrites écrouies. On peut supposer que les densités de défauts créées par l'écrouissage sont sensiblement identiques dans les trois types d'échantillons; nos résultats suggèrent, dans cette hypothèse, que le type de structure dans laquelle prennent naissance ces défauts joue un rôle essentiel sur le mécanisme de précipitation des phases intermétalliques.

Nous examinerons donc plus en détail les alliages de la série M et notamment l'acier M_3 qui peut dériver directement d'un acier inoxydable bien connu (Z 2 CN 18-10) par addition de 8 % de cobalt et de 3 % de molybdène. Du point de vue mécanique, cet alliage écroui de 97 % et revenu 100 h à 400°C, peut atteindre les caractéristiques suivantes : dureté Vickers de 740, charge de rupture supérieure à 200 hbars. La décroissance de la dureté, constatée dès 500°C dans les conditions de la figure, résulte d'une part, de la coalescence des précipités et d'autre part, de la recristallisation progressive de l'alliage; cependant, il faut, dans le cas des revenus de 17 h, atteindre 625°C pour que l'acier retrouve la dureté de l'état écroui initial. Après quelques heures de revenu à 450°C, la microdiffraction électronique décèle une précipitation très fine de divers composés intermétalliques : les phases quadratiques sigma du type Fe-Cr et Fe-Mo ainsi que la phase χ, cubique centrée et de type $Fe_{30}Cr_{12}Mo_{10}$. Leur extraction sur réplique suivie de l'analyse à la microsonde permet d'identifier la présence de cobalt et de nickel en substitution dans ces divers précipités. Pour un revenu de 16 h à 600°C, on retrouve les mêmes phases en voie de coalescence avec, de plus, des microplages d'austénite de recristallisation. Après 1 h à 850°C, la recristallisation n'est pas encore complète. Le molybdène est à l'origine de la lenteur de la recristallisation de cet alliage.

Au point de vue corrosion, le comportement de l'alliage écroui et revenu est supérieur à celui de l'acier maraging. En particulier, l'alliage M_3 est beaucoup moins sensible que l'acier maraging à la fragilisation par l'hydrogène et ne présente pas le phénomène de corrosion sous tension dans le chlorure de magnésium bouillant tout au moins à l'état écroui et revenu.

En résumé, nous montrons que le durcissement résultant de l'action synergique du cobalt et du molybdène, peut être exploitée dans le cas

d'aciers inoxydables écrouis et de composition chimique convenable. Ainsi, un acier de composition : Fe 63 %, Cr 18 %, Ni 8 %, Co 8 %, Mo 3 %, se caractérise à l'état écroui et revenu par d'excellentes propriétés mécaniques associées à une bonne tenue à la corrosion, notamment vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène.

(*) Séance du 23 février 1970.

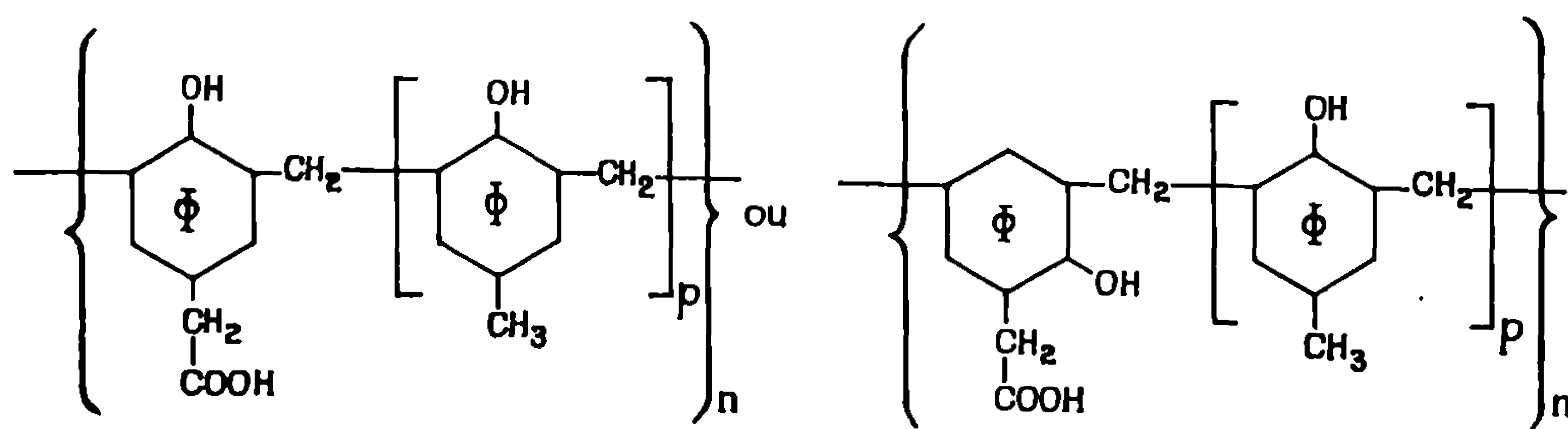
(1) S. Floreen, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 842.
(2) J. Smolinski, *Journal of Iron and Steel Institute*, 204, 1966, p. 57.
(3) W. M. Crawford et G. P. Contractor, *Journal of Iron and Steel Inslilule*, 207, 1969, p. 1642.
(4) J. L. Castagne, *Actes du Symposium de la Climax* (Zürich, 5-6 mai 1969); *Corrosion, Traitements, Protection*, 1970 (à paraître).
(5) G. Pinard Legry et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1410.
(6) G. Pinard Legry et J. Montuelle, *Corrosion, Traitements, Protection*, 17, 1969, p. 7.
(7) B. Rondot, P. Antoñiucci, J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 363.

*(Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'influence de la structure des résines échangeuses d'ions sur leurs propriétés.* Note (*) de MM. **Henri Jullien** et **François Henry**, présentée par M. Georges Champetier.

La polycondensation en milieu acide de l'acide *p*-hydroxyphénylacétique avec le formaldéhyde ou divers dihydroxyméthylphénols a permis de préparer une série de résines échangeuses de cations à groupements ionogènes régulièrement répartis; les essais analytiques effectués sur ces résines ont confirmé des résultats obtenus antérieurement. Dans les mêmes conditions de polycondensation, l'acide o-hydroxyphényl acétique a donné lieu à une réaction de lactonisation.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)] nous avons décrit la préparation de macromolécules à groupements ionogènes régulièrement répartis, obtenus par polycondensation en milieu acide de l'acide *p*-hydroxybenzoïque ou de l'acide salicylique d'une part, avec le formaldéhyde ou divers dérivés du paracrésol d'autre part. Suivant les mêmes principes nous avons tenté la synthèse d'autres polycondensats du même type, à partir des acides *o*- et *p*-hydroxyphénylacétique :



p pouvant prendre les valeurs 0, 1, 2 ou 3, mais toujours la même dans un polycondensat donné.

Les variations de la capacité d'échange et de la sélectivité d'une résine à l'autre sont ensuite étudiées en fonction de *p*.

Préparation des résines. — Nous avons effectivement préparé quatre polycondensats, à partir de l'acide *p*-hydroxyphénylacétique :

Résine P	$p = 0$
» PC	1
» PC_2	2
» PC_3	3

Nous avons également tenté de préparer les quatre polycondensats suivants, à base d'acide *o*-hydroxyphénylacétique :

Résine P'	$p = 0$
» P'C	1
» $P'C_2$	2
» $P'C_3$	3

La préparation des résines P et P' est la suivante : 0,15 mole d'acide-phénol et 25 cm³ de formol à 30 % sont dissous dans 90 cm³ d'eau distillée.

Cette solution est désoxygénée par barbotage d'azote, et amenée à l'ébullition; 12 cm^3 d'acide chlorhydrique 6 N sont alors ajoutés. L'ébullition est prolongée sous courant d'azote pendant 3 h, de façon à évaporer l'eau du mélange et à obtenir une masse pâteuse, séchée à l'étuve à 60° pendant 12 h. Le solide friable obtenu est broyé, abondamment lavé à l'eau distillée et séché à l'étuve.

Les résines PC et P'C sont préparées de la même manière, par polycondensation de 0,1 mole d'acide-phénol et 0,1 mole de dihydroxy méthyl-2.6 paracrésol [3], dissous dans 260 cm^3 d'eau distillée.

Les résines PC_2 et PC_3, $P'C_2$ et $P'C_3$ sont obtenues par réaction entre des quantités équimoléculaires d'acide *p*- ou *o*-hydroxyphénylacétique et, suivant le cas, de dihydroxy-2.2′ dihydroxyméthyl-3.3′ diméthyl-5.5′ diphénylméthane ou de bis - (hydroxy - 2 hydroxyméthyl - 3 méthyl - 5 benzyl)-2.6 paracrésol [4]. 0,05 mole d'acide-phénol, 0,05 mole de dihydroxyméthylphénol et 2,5 g d'acide *p*-toluènesulfonique sont dissous dans 400 cm^3 de dioxanne sec, distillé sur hydrure de calcium. Ce mélange est désoxygéné par barbotage d'azote, puis chauffé à l'ébullition sous courant d'azote. Le solvant est ensuite distillé lentement jusqu'à obtention d'un gel de consistance sirupeuse. Le réacteur est alors mis sous pression réduite de gaz inerte, et chauffé ainsi 2 à 3 h pour achever la polycondensation vers 110°. Le solide obtenu, coloré en brun, est broyé, lavé et séché à l'étuve à 60°.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. — La plupart de ces résines présentent une certaine rétention d'eau, qui a été dosée au moyen du réactif de K. Fischer.

TABLEAU I.

		C %.	H %.	O %.	H_2O %.
P	Calculé	65,85	4,91	29,24	–
	Trouvé	65,67	4,96	29,27	5,23
PC	Calculé	71,82	5,67	22,51	–
	Trouvé	71,47	5,92	22,31	–
PC_2	Calculé	74,24	5,98	19,78	–
	Trouvé	73,72	5,90	19,46	1,55
PC_3	Calculé	75,55	6,15	18,30	–
	Trouvé	75,50	6,39	18,04	2,35
P′	Calculé I	65,85	4,91	29,24	–
	» II	73,97	4,14	21,89	–
	Trouvé	71,13	4,28	24,41	–
P′C	Calculé I	71,82	5,67	22,51	–
	» II	76,68	5,30	18,02	–
	Trouvé	72,66	5,51	20,81	–
$P'C_2$	Calculé I	74,24	5,98	19,78	–
	» II	77,70	5,74	16,56	–
	Trouvé	76,71	6,47	15,71	1,32
$P'C_3$	Calculé I	75,55	6,15	18,30	–
	» II	78,24	5,97	15,79	–
	Trouvé	76,49	6,45	17,05	2,96

Les résultats analytiques tiennent compte de cette humidité.

Dans les conditions choisies pour effectuer les polycondensations, il se produit une réaction de lactonisation de l'acide *o*-hydroxyphénylacétique en isocoumaranone. Le spectre infrarouge des polymères obtenus présente le pic caractéristique des lactones β, γ-insaturées (1795 cm^{-1}), et leur analyse élémentaire montre que les teneurs en carbone, hydrogène et oxygène sont intermédiaires entre celles des polymères cherchés (I) et des polycondensats d'isocoumaranone correspondants (II). Nous pouvons ainsi évaluer approximativement la proportion de motifs *o*-hydroxyphénylacétiques, intégrés au polymère, qui ont été lactonisés (P' : 65 %; P'C : 30 %; $P'C_2$: 70 %; $P'C_3$: 45 %).

Propriétés. — Les macromolécules préparées à partir de l'acide *o*-hydroxyphénylacétique sont en fait des copolycondensats statistiques de cet acide-phénol, du *p*-crésol et de l'isocoumaranone avec le formaldéhyde; leur structure n'est pas connue avec précision, ce qui les rend impropres à l'étude envisagée.

La capacité d'échange des résines à base d'acide *p*-hydroxyphénylacétiquc a été mesurée par la méthode statique, en mettant en équilibre, à la température ambiante, 1 g de chaque résine avec 25 cm^3 d'une solution titrée 0,1 M dans l'ammoniaque 1,5 M de chacun des ions suivants : Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}. La résine P est soluble dans ces solutions. Après 3 h de mise en contact avec agitation, filtration de la résine et dosage complexométrique de l'excès de réactif, nous avons calculé la quantité d'ions fixés par chacune des autres résines dans les conditions précitées, ainsi que le coefficient apparent de sélectivité K_{H}^{Me} pour l'échange considéré.

Tableau II.

		Cations.						
		Ca^{++}.	Sr^{++}.	Ba^{++}.	Cu^{++}.	Ni^{++}.	Zn^{++}.	Cd^{++}.
Ions fixés (méquiv/g de résine sèche).	Résine P				Soluble			
	» PC....	3,3	2,5	3,0	2,5	2,5	2,8	3,0
	» PC_2...	2,0	1,7	1,8	3,0	2,7	3,1	2,6
	» PC_3...	2,2	2,0	2,1	2,9	2,6	2,8	2,6
K_{H}^{Me}	Résine PC....	0,11	0,057	0,079	0,057	0,064	0,072	0,086
	» PC_2...	0,10	0,076	0,096	0,26	0,23	0,30	0,22
	» PC_3...	0,14	0,11	0,14	0,28	0,22	0,24	0,25

La comparaison entre ces divers résultats conduit aux remarques suivantes :

1° Comme nous l'avons observé avec les résines à base d'acide *p*-hydroxybenzoïque ou salicylique [2], la proximité des groupes fonctionnels carboxyliques entraîne une sélectivité pour les ions alcalinoterreux (résine PC). Lorsque ces groupes s'éloignent les uns des autres, la sélectivité pour les ions des métaux usuels augmente.

2° L'ordre de sélectivité pour les ions alcalinoterreux est toujours ici $Ca^{++} \geq Ba^{++} > Sr^{++}$.

3° De la résine PC à la résine PC_3, il apparaît progressivement une sélectivité pour l'ion Cu^{++}, tandis que la sélectivité pour Zn^{++} diminue.

4° Enfin, comme nous l'avons déjà observé, la sélectivité pour Ni^{++} est en général faible, tandis que l'ion Cd^{++} est très sensible aux variations de structure.

En conclusion, par l'intervention de facteurs stériques, les modifications de la structure de macromolécules échangeuses d'ions entraînent d'intéressantes variations de leurs propriétés de sélectivité, principalement vis-à-vis de groupes d'ions, et aussi, à l'intérieur de ces groupes, vis-à-vis de certains ions particuliers.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) H. JULLIEN, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1514.
(2) H. JULLIEN, F. HENRY et J. PETIT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1945.
(3) F. ULLMANN et K. BRITTNER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 2539.
(4) A. ZINKE et F. HANUS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 74, 1941, p. 205.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée du C. N. R. S.,*
2-8, *rue Henry-Dunant,*
94-*Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique de quelques composés magnésiens.* Note (*) de M. **Maurice Astier**, présentée par M. Jean Wyart.

Afin d'étudier la structure électronique de quelques organomagnésiens, nous avons effectué des calculs d'orbitales moléculaires sur des molécules ou des motifs contenant un atome de magnésium, et au moins un atome d'halogène. La méthode de calcul est la méthode du champ self-consistant non empirique; afin que les temps de calcul sur ordinateur restent raisonnables, les orbitales moléculaires sont représentées par des combinaisons d'orbitales atomiques dont la partie radiale est de forme gaussienne. Pour avoir une précision suffisante dans le calcul des énergies de formation nous avons dû utiliser une base de fonctions gaussiennes étendue; mais ceci nous a limité dans le choix des édifices étudiés, à cause de la durée de calcul, qui peut atteindre 30 h sur IBM 75 pour une base variationnelle de 64 fonctions. Nous n'avons donc pas pu étudier de dérivés bromés d'une part, et le rôle des molécules d'éther d'autre part. Cependant, nous avons essayé de simuler le rôle de donneur d'électrons des oxygènes du solvant, en remplaçant des groupements oxygénés liés au magnésium par des ions F^-.

La structure électronique des molécules, MgF_2, $MgCl_2$, $MgFCH_3$ $(MgF_3CH_3)^{2-}$ a été calculée en prenant pour longueurs de liaison les valeurs suivantes :

Mg—C [(1) à (4)].	Mg—F (5).	Mg—Cl (5).
2,26 Å	1,77 Å	2,18 Å

Dans l'édifice $(MgF_3CH_3)^{2-}$, les atomes F et C sont sur les droites joignant le centre d'un tétraèdre régulier, où est placé Mg, aux quatre sommets de ce tétraèdre. Les atomes H du méthyle sont supposés en position décalée. Les autres molécules ont été étudiées pour les structures linéaire et coudée; dans la structure coudée, l'angle des liaisons est pris égal à celui de (MgF_3CH_3)—, ce qui n'est pas très différent de ce qu'on a observé dans le cas de composés en solution (4). Pour $MgFCH_3$, l'atome F reste dans un plan de symétrie de $MgCH_3$, mais est placé, soit sur la droite MgC, soit vers un H, soit dans la position symétrique par rapport à la droite MgC. ; ce dernier cas sera noté « coudé* ».

Pour les atomes de la 3e ligne, nous avons utilisé les fonctions proposées par Veillard (6), soit 6 fonctions *s* contractées à partir de 12 gaussiennes, et quatre fonctions *p* contractées à partir de 9 gaussiennes. Pour les atomes de la 2e ligne, nous avons les fonctions proposées par Husinaga (7), soit quatre fonctions *s* contractées à partir de 9 gaussiennes et deux fonctions *p* contractées à partir de 5 gaussiennes. Pour l'hydrogène, nous avons pris deux fonctions *s* contractées à partir de 4 gaussiennes.

Les valeurs (en unités atomiques) des énergies ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Énergie totale.	Énergie des atomes séparés.	Énergie de liaison.	Différence d'énergie.
MgF_2 linéaire........	— 398,589 46	— 398,374 98	0,214 47	–
MgF_2 coudé.........	— 398,556 44	–	0,181 46	0,033 02
$MgCl_2$ linéaire.......	—1118,704 85	—1118,505 09	0,199 76	–
$MgCl_2$ coudé.........	—1118,673 30	–	0,168 21	0,031 55
$MgFCH_3$ linéaire.....	— 338,680 94	— 338,168 65	0,512 29	–
» coudé......	— 338,648 06	–	0,479 41	0,032 88
» coudé*.....	— 338,647 98	–	0,479 33	0,032 96
$MgF_3CH_3^{--}$..........	— 537,544 53	— 536,879 11	0,665 42	–

L'énergie de liaison indiquée est la différence entre l'énergie totale de la molécule (y compris l'énergie de répulsion nucléaire) et la somme des énergies des atomes séparés, ceux-ci étant calculés avec les mêmes fonctions de base. Dans tous les cas étudiés, la différence d'énergie entre la forme linéaire et la forme coudée est en faveur de la première.

En comparant l'énergie de $MgF_3CH_3^{--}$ à celle du système ($MgFCH_3$ coudé + $2F^-$), on trouve que les troisième et quatrième groupements stabilisent le composé magnésien de 0,186 U. A.

Afin de pouvoir étudier d'autres molécules avec le même programme de calcul, nous avons entrepris de diminuer la dimension de la base en supprimant l'orbitale atomique dont le coefficient reste le plus petit dans toutes les orbitales moléculaires : une des deux fonctions 3 *s* de Mg.

Comme ce calcul n'est pas très significatif pour l'atome Mg lui-même du fait que cette orbitale possède un coefficient important, nous ne donnons pas les énergies de formation correspondantes mais seulement l'écart par rapport à l'énergie totale précédente : δW_{SCF}.

TABLEAU II.

	δW_{SCF}.	Différence d'énergie.
MgF_2 linéaire...........	0,002 60	–
MgF_2 coudé............	0,002 52	0,032 93
$MgCl_2$ linéaire...........	0,000 99	–
$MgCl_2$ coudé............	0,001 09	0,031 66

Malgré la suppression de cette orbitale 3 *s*, la valeur de l'énergie de liaison est à peu près conservée. Il serait d'ailleurs intéressant d'ajouter des fonctions du type *d* à la base d'orbitales centrées sur l'atome Mg, de façon à étudier l'effet des orbitales de polarisation sur ces grandeurs.

Nous avons voulu vérifier que les longueurs de liaison expérimentales correspondent approximativement à la distance d'équilibre prévue par la méthode du champ self-consistant, et pour cela nous avons refait le

calcul de MgF_2 pour les distances 1,77 ± 0,05 Å, dans les deux bases considérées ci-dessus :

	Base normale.	Base réduite.
1,72 Å...........	— 398,588 525	— 398,585 867
1,77 Å...........	— 398,589 461	— 398,586 859
1,82 Å...........	— 398,586 405	— 398,583 927

Une interpolation parabolique nous montre que dans les deux bases, la distance d'équilibre est 1,760 ± 0,001 Å, et l'énergie pourrait être diminuée de 16.10^{-5} U. A.

Enfin nous avons évalué les excès et défauts de charge dans chaque molécule à partir des populations atomiques globales. Les résultats sont les suivants :

TABLEAU III.

	Mg.	X.	C.	H_1.	H_2H_3.
MgF_2 linéaire........	1,3702	— 0,6851	–	–	–
MgF_2 coudé.........	1,3643	— 0,6822	–	–	–
$MgCl_2$ linéaire.......	1,1151	— 0,5575	–	–	–
$MgCl_2$ coudé.........	1,1071	— 0,5535	–	–	–
$MgFCH_3$ linéaire.....	1,1200	— 0,6888	— 0,9837	+ 0,1847	–
» coudé......	1,1071	— 0,6860	— 0,9702	+ 0,2056	+ 0,1717
» coudé *.....	1,1068	— 0,6860	— 0,9674	+ 0,1653	+ 0,1906
$MgF_3CH_3^-$	1,0868	— 0,7556	— 0,9719	+ 0,0507	–

La répartition des charges indique que ces composés possèdent un caractère assez ionique, le magnésium étant positif et le groupement méthyle négatif avec une charge d'environ 0,45 *e*.

Mais l'énergie de ce groupement semble obéir aux lois d'additivité habituelles : la différence des énergies de formation calculée de MgF_2 et de $MgFCH_3$ est de l'ordre de 200 kcal/mole, ce qui est bien de l'ordre de grandeur de ce que l'on trouve par calcul pour trois liaisons C—H.

(*) Séance du 9 février 1970.

[1] E. Weiss, *J. Org. Metal. Chem.*, 2, 1964, p. 314.
[2] E. Weiss, *J. Org. Metal. Chem.*, 4, 1965, p. 101.
[3] G. Stucky et R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4825.
[4] L. J. Guggenberger et R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5344.
[5] *Interatomic distances*, Chemical Society (London), 1958-1965.
[6] A. Veillard, *Theoret. Chim. Acta* (Berlin), 12, 1968, p. 405.
[7] S. Husinaga, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1293.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences,* Tour 16, 9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude spectroscopique infrarouge de la structure « zirconyle »*. Note(*) de M. **Bernard Beden** et Mme **Irène Guillaume**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude infrarouge des composés $ZrOCl_2.xH_2O$ permet de distinguer deux types : Les uns sont caractérisés par une raie intense vers 900 cm^{-1} attribuable à la liaison Zr—OH, ce sont les hydrochlorures de zirconium; les autres présentent trois raies vers 910-945 et 1015 cm^{-1}, ils comportent le cation complexe $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ et l'on pourrait leur réserver l'appellation « chlorure de zirconyle ».

Les auteurs qui ont étudié les dérivés de zirconium ne semblent pas avoir, en général, envisagé une distinction précise entre ce que l'on appelle communément les « sels de zirconium » et les « sels de zirconyle ».

La plupart des auteurs réservent le suffixe « yle » aux sels comportant l'hypothétique groupement ZrO.

L'habitude conserve cette appellation au composé $ZrOCl_2.8H_2O$ bien qu'il soit clairement établi [(1), (2)] que ce sel est constitué de cations complexes $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$.

D'autre part, l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée (I.U.P.A.C.) a fixé les règles de la nomenclature en Chimie minérale (3). Considérant $ZrOCl_2.8H_2O$ comme un sel basique, la dénomination proposée par l'I.U.P.A.C. est alors « oxydichlorure de zirconium à 8 molécules d'eau ». La présence de cations complexes nous amène à adopter une dénomination plus nuancée.

Nous avons précédemment mis en évidence la formation de sels $ZrOCl_2.xH_2O$ ($x < 8$) lors des décompositions thermiques à l'air humide de $ZrOCl_2.8H_2O$ [(4), (5)] et de $ZrCl_4$ (6), ou encore, lors de l'évolution à 20°C du tétrachlorure de zirconium.

La question est posée de savoir si le cation complexe $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ dont la stabilité est exceptionnelle puisqu'il se conserve en solution (7) peut également exister dans ces composés moins hydratés. Dans ce cas il serait possible d'appeler « chlorure de zirconyle » les sels comportant le cation complexe et « oxydichlorure de zirconium » (ou « hydroxydichlorure de zirconium » selon les cas) ceux dans lesquels il n'existe pas.

Une étude par diffraction des rayons X ne peut donner des résultats car un certain nombre des composés mis en évidence sont amorphes.

Par contre, les spectres infrarouges permettent de distinguer deux groupes bien définis : les uns, poudres de couleur jaune pâle, que nous appellerons de type « A », comportent une raie très intense attribuable à la liaison Zr—OH et située entre 875 et 905 cm^{-1}, accompagnée de la déformation H—OH à

1595 cm^{-1} (eau fortement liée). Les autres, type « B », cristallins et blancs, possèdent une cascade de trois raies Zr—OH à 910-915, 945-950 et 1015-1025 cm^{-1}, ainsi qu'une déformation H—OH à 1620-1625 cm^{-1} (eau peu liée). Tous ces composés, instables et hygroscopiques se transforment lentement à l'air libre en $ZrOCl_2.8H_2O$. Notons également que, recristallisés dans l'eau, ils donnent toujours le sel octohydraté. Il apparaît donc clairement que ce dernier est le composé stable et que les problèmes structuraux posés dépendent directement du nombre de molécules d'eau d'hydratation. Il est également permis de penser que le comportement thermique est lié à la structure de départ, en ce sens que si le cation complexe ne préexiste pas dans un sel d'hydratation donnée, il est très improbable qu'il puisse se

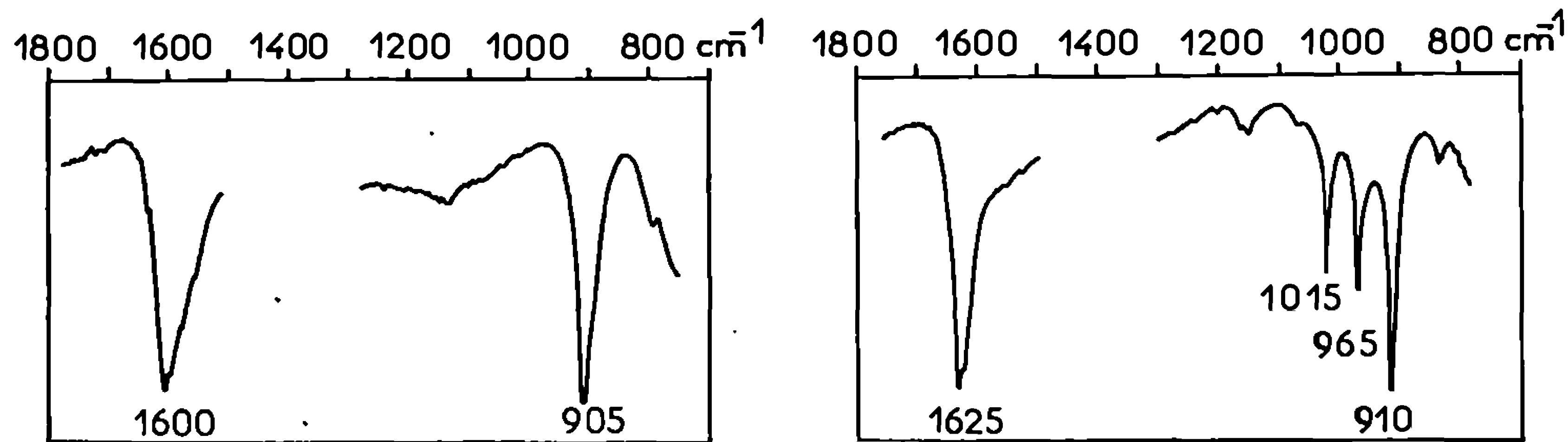


Fig. 1 *a* Fig. 1 *b*.

Fig. 1 *a*. — Produit jaune.
Fig. 1 *b*. — Produit blanc.

former par la suite pour de simples raisons de stabilité, puisque le sel le plus hydraté est aussi le plus stable.

Retenons donc que le spectre de type « B » correspond aux seuls cas où la présence du cation complexe soit justifiable.

Nous avons tenté d'obtenir une corrélation entre les sels de type « A » et « B ». Bien qu'un certain nombre d'auteurs aient indiqué qu'il était peu probable d'obtenir des hydrates inférieurs à $8H_2O$ en présence d'eau ([8]), nous avons néanmoins tenté d'en préparer en dissolvant du tétrachlorure de zirconium dans CCl_4 anhydre, solution à laquelle on ajoute goutte à goutte, de très faibles quantités d'eau. Une agitation très énergique de la solution est alors suivie d'évaporation sous vide.

La poudre obtenue est en général un mélange d'au moins trois phases, toutes hygroscopiques; il y a, d'une part, du tétrachlorure de zirconium n'ayant pas réagi, puis deux types d'agglomérats bien distincts :

— l'un, une fois broyé donne une poudre jaune dont le spectre infrarouge, pris dans le nujol, révèle une raie très intense à 900-905 cm^{-1} (*fig.* 1*a*);

— l'autre, blanc, possède les trois raies précédemment rencontrées pour $ZrOCl_2.6H_2O$ et $ZrOCl_2.4H_2O$ ([4]). Ce qui indique une structure analogue (*fig.* 1*b*).

Si nous dosons l'eau par méthode gravimétrique, nous trouvons qu'il s'agit d'hydrates respectivement à moins de 3 et à plus de $3H_2O$; à l'air libre ou après recristallisation dans l'eau, ces sels redonnent $ZrOCl_2.8H_2O$.

CONCLUSIONS — Dans le traité de P. Pascal, J. P. Langeron ([9]) fait mention de la grande variété d'hydrates répondant à la formule globale $ZrOCl_2.xH_2O$. Si nous formulons l'hypothèse d'une dépendance profonde entre le type du spectre et l'existence de cations complexes $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$ la

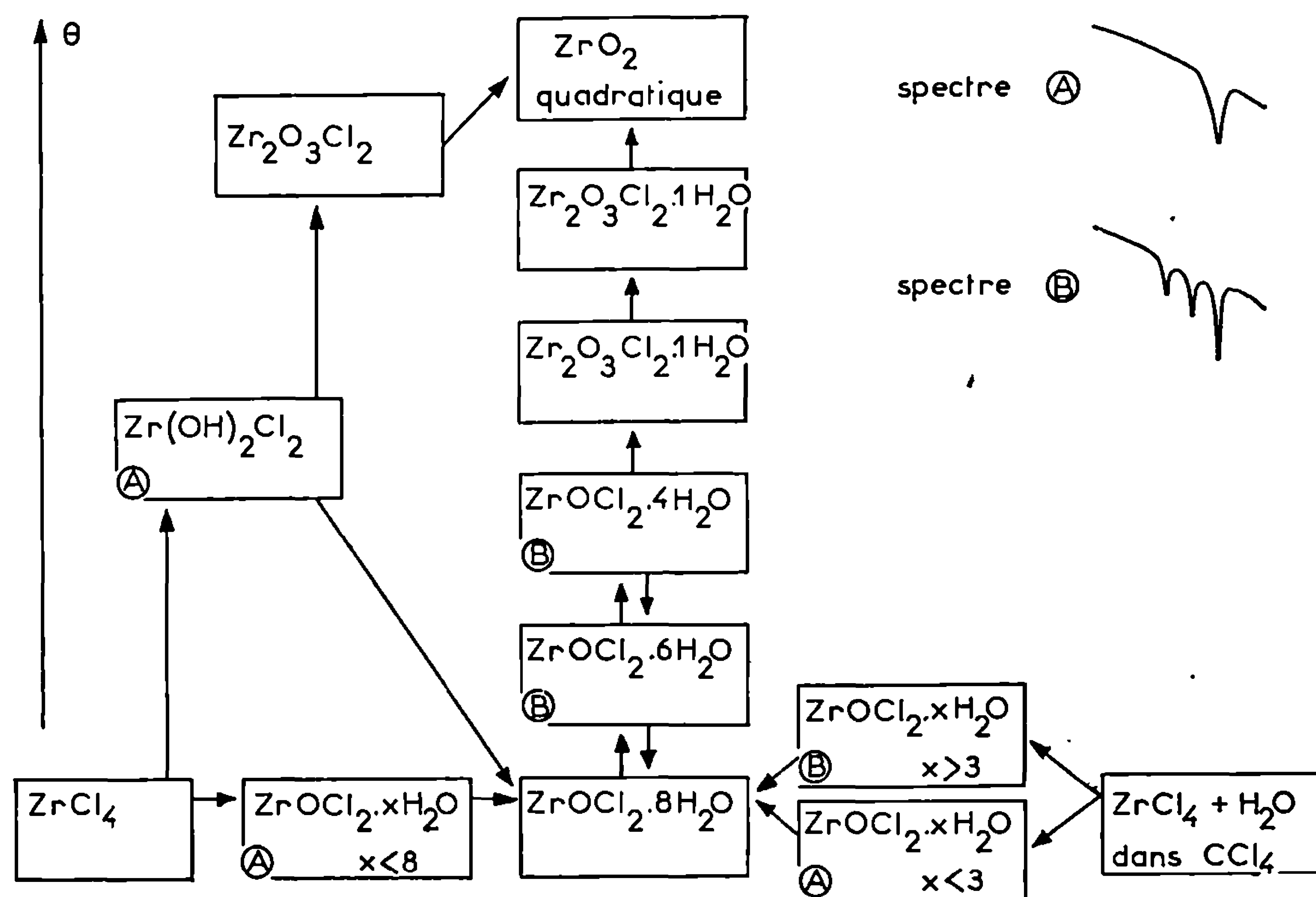


Fig. 2.

Fig. 2. — Tableau récapitulatif des chlorures de zirconyle et oxychlorures de zirconium.

spectroscopie infrarouge semble prouver l'existence de deux groupes chlorure de zirconyle et oxychlorure de zirconium.

Des résultats bibliographiques permettent de donner quelques confirmations à ce point de vue :

— le composé $ZrOCl_2.2H_2O$, préparé par Kharitonov ([10]), possède selon cet auteur une raie unique attribuable à Zr—OH; il est donc du type « A »;

— les travaux de Zaitsev ([11]) et Deabridges ([12]) ont montré que des unités $Zr_4(OH)_8$ existaient au moins d'une manière désordonnée dans les diverses zircones hydratées. Leurs spectres infrarouges comportent selon Prévost ([13]) les trois pics à 1000-1075, 965 et 915 cm^{-1}; leur intensité très faible et la difficulté de leur observation pourrait provenir des liaisons hydrogène s'établissant entre les diverses unités, comme c'est également le cas dans le sel octohydraté $ZrOCl_2.8H_2O$.

Nous avons pu regrouper nos résultats dans un tableau récapitulatif (*fig.* 2).

(*) Séance du 23 février 1970.
(1) A. CLEARFIELD et P. A. VAUGHAN, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 555-558.
(2) T. C. W. MAK, *Can. J. Chem.*, 46, n° 22, 1968, p. 3491-3497.
(3) U. I. P. A. C., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 557-591.
(4) B. BEDEN et I. GUILLAUME, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1629.
(5) B. BEDEN, I. GUILLAUME et M. J. MARTIN, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 34.
(6) B. BEDEN et I. GUILLAUME, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 198.
(7) J. MUHA et J. VAUGHAN, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 194.
(8) K. DEANICKE et K. U. MEYER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 331, 1964, p. 121-128.
(9) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 2e éd., Masson et Cie, Paris, 9, p. 549-551.
(10) YU. YA. KHARITONOV et L. M. ZAITEVS, *Zh. Neorg. Khim.*, 13, n° 3, 1968, p. 902-903.
(11) L. M. ZAITSEV et T. N. SHUBINA, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Neorg. Mater.*, 2, n° 9, 1966, p. 1592-1598.
(12) J. DEABRIGES, *Thèse d'État*, Strasbourg, avril 1969.
(13) S. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 762.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie I,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la dibromo 4.4'-diméthyl α, α'-cinnamaldazine.* Note (*) de M. **Jean Berthou**, Mlle **Claude Marzin**, Mme **Berthe Rérat**, MM. **Claude Rérat** et **Yoshiaki Uesu**, présentée par M. Georges Champetier.

Les cristaux de la dibromo 4.4'-diméthyl α, α'-cinnamaldazine, $C_{20}H_{18}N_2Br_2$, appartiennent au système monoclinique, groupe de symétrie n° 14 : $P\,2_1/a$. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 25,31 \pm 0,02; \quad b = 4,02 \pm 0,01;$$
$$c = 17,83 \pm 0,02\ \text{Å}; \quad \beta = 93°,85 \pm 0°,10.$$

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd au moyen de synthèses de Fourier bidimensionnelles, puis affinée par la méthode des moindres carrés appliquée dans l'espace à trois dimensions. Il y a dans l'unité asymétrique deux demi-molécules appartenant à deux molécules non équivalentes qui présentent entre elles des différences notables quant à la planéité, la longueur des liaisons et la conjugaison.

La détermination de la structure de la dibromo 4.4'-diméthyl α, α'-cinnamaldazine entre dans le cadre d'une étude des azines entreprise à l'instigation de MM. Jacquier et Elguero qui en ont fait, d'une part la synthèse et les ont étudiées d'autre part, au moyen de méthodes spectroscopiques (Arnal et coll., 1965; Elguero et coll., 1967; Elguero et coll., 1968).

Tableau.

Paramètres atomiques (pour R = 0,127)

A gauche : molécule 1; à droite : molécule 2.

	$x.10^4$.		$y.10^4$.		$z.10^4$.		$B.10^2\ Å^2$.	
Br	2151	2189	3 004	3 922	5 681	703	532	544
C 1	1046	1089	6 065	7 864	7 565	2 493	372	408
C 2	1600	1610	6 894	7 742	7 637	2 652	416	460
C 3	1928	1959	6 027	6 649	7 053	2 127	460	468
C 4	1674	1715	4 301	5 564	6 446	1 427	488	432
C 5	1165	1186	3 494	5 714	6 350	1 226	404	488
C 6	839	853	4 393	6 946	6 921	1 759	396	432
C 7	658	687	6 807	8 947	8 124	3 036	432	432
C 8	744	724	8 358	8 544	8 834	3 788	392	400
C 9	249	264	8 514	9 792	9 210	4 168	432	452
C 10	1255	1187	9 675	6 953	9 182	4 282	496	452
N	261	243	10 031	9 386	9 872	4 872	424	476

L'analyse complète du réseau réciproque a été effectuée sur diffractomètre automatique « Siemens A. E. D. » suivant la méthode de mesure en cinq points (cristal et compteur mobiles) avec le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda\,K_{\alpha_1} = 1,5405$ Å).

La maille cristalline, qui appartient au groupe de symétrie $P\,2_1/a$, a pour paramètres

$$a = 25,31 \pm 0,02; \quad b = 4,02 \pm 0,01; \quad c = 17,83 \pm 0,02\ \text{Å}; \quad \beta = 93°,85 \pm 0°,10.$$

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Il y a deux demi-molécules dans l'unité asymétrique, appartenant à deux molécules non équivalentes par symétrie, et se déduisant approximativement l'une de l'autre par la translation $c/2$.

L'affinement de la structure dans l'espace à trois dimensions par la méthode des moindres carrés, en ne tenant compte que des réflexions pour lesquelles $1/d^2 < 1,1$ Å^{-2} et $F_0 \neq 0$ (1356 réflexions), a été effectué sur les 72 paramètres de position et les 24 paramètres d'agitation thermique isotrope (machine « Pallas » N 32). Dans ces conditions le facteur

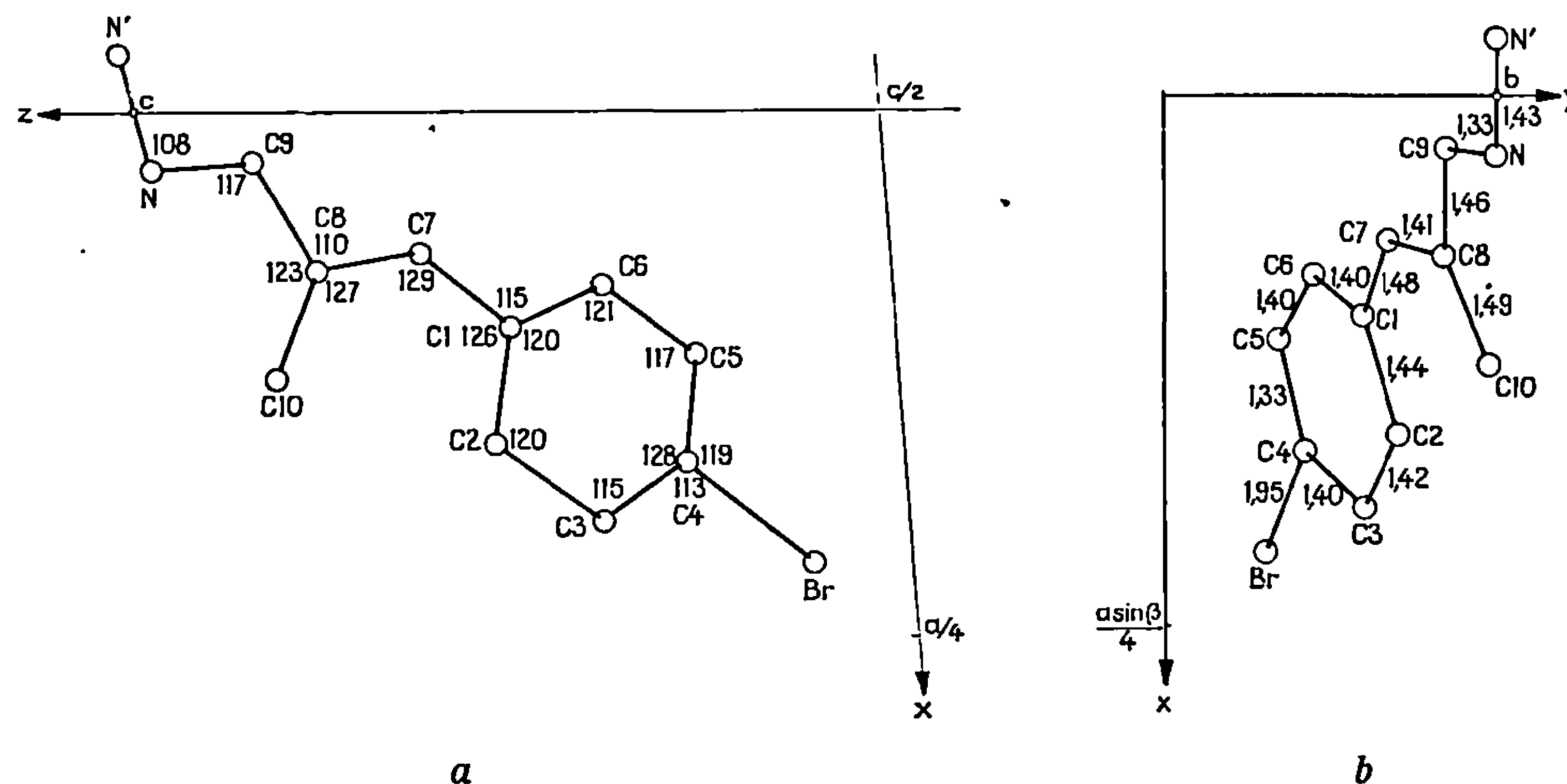


Fig. 1. — Projection d'une demi-molécule 1 suivant l'axe *b* (1 *a*) et suivant l'axe *c* (1 *b*). Distances interatomiques en angströms et angles de valence en degrés.

résiduel R est égal à 0,127. Les coordonnées et les facteurs de température des atomes sont donnés dans le tableau.

Les deux molécules non équivalentes, 1 et 2, sont centrosymétriques et de configuration entièrement *trans* comme la dibromo 4.4'-cinnamaldazine (Berthou et coll., 1967) mais elles présentent des dissemblances entre elles et avec cette dernière quant à la planéité et la longueur des liaisons de la chaîne (*fig.* 1 et 2).

Les molécules 1 sont presque planes et leur conformation se rapproche de celle de la dibromo 4.4'-cimamaldazine.

Les distances des atomes d'une demi-molécule au plan de moindre inertie des 24 atomes de la molécule sont les suivantes (Å) :

Br.	C 1.	C 2.	C 3.	C 4.	C 5.	C 6.	C 7.	C 8.	C 9.	C 10.	N.
0,08	—0,03	—0,04	—0,04	0,00	0,00	—0,02	—0,03	0,00	0,03	0,02	0,00

Elles ont des signes opposés pour la demi-molécule symétrique. Par contre, les molécules 2 présentent une torsion autour de la liaison C 1 C 7, ce qui permet de considérer dans la demi-molécule deux groupes d'atomes

situés dans deux plans différents (P′) et (P″), dont l'intersection passe approximativement par les atomes Br, Cl, C 4, C 7.

Les distances des atomes à ces plans sont données ci-dessous (Å) :

(P′)											
				(P″)							
C 2.	C 3.	C 5.	C 6.	Br.	C 1.	C 4.	C 7.	C 8.	C 9.	C 10.	N.
0,01	0,03	0,01	0,04	−0,04	0,00	−0,01	−0,05	−0,66	−0,56	−1,42	−1,16
0,73	0,72	−0,63	−0,55	−0,09	0,12	−0,03	0,07	0,04	−0,05	0,09	−0,15

L'angle formé par (P′) et (P″) est de 32°. Pour ce même angle on trouve 2° dans la molécule dite plane et 4° dans la dibromo 4.4′-cinnamaldazine,

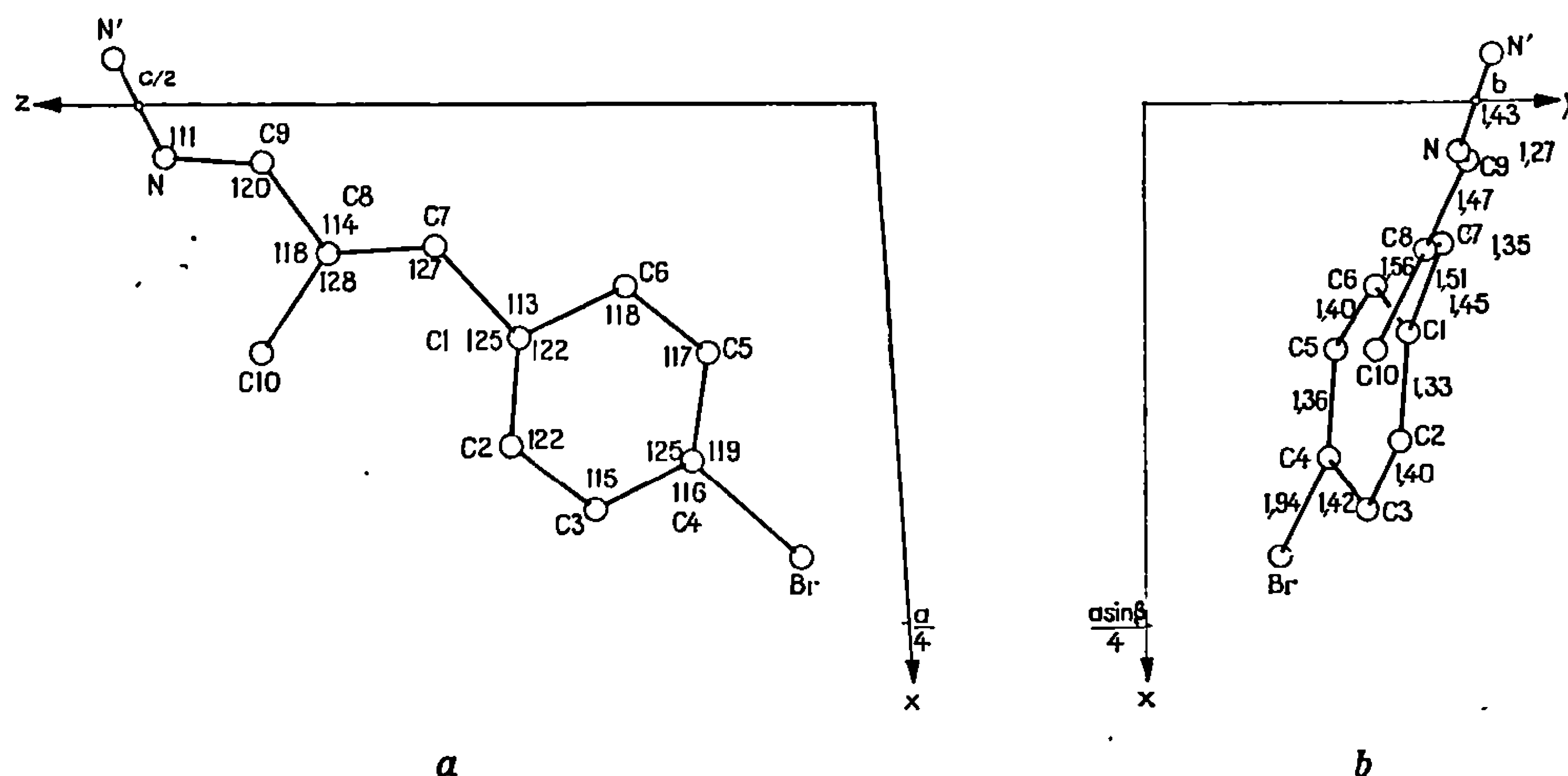


Fig. 2. — Projection d'une demi-molécule 2 suivant l'axe *b* (2 *a*) et suivant l'axe *c* (2 *b*). Distances interatomiques en angströms et angles de valence en degrés.

mais ces dernières valeurs peuvent être considérées comme ne s'écartant pas significativement de zéro. En effet, le calcul d'erreur a déjà montré que dans des conditions analogues (Rérat, 1969) l'erreur quadratique moyenne est de l'ordre de 5 à 10°.

D'autre part, comme pour la dibromo 4.4′-cinnamaldazine, les liaisons covalentes des molécules 1, planes, forment un système de doubles liaisons conjuguées dans lequel les différences de longueur entre les liaisons courtes et longues alternées sont peu marquées. En se référant aux longueurs données par les « International Tables for X Ray Crystallography » (1962) :

C—C = 1,541; C=C = 1,337; C—N = 1,475; C=N (à 50 %) = 1,352 Å,

le calcul conduit dans les deux molécules à des pourcentages en simple et en double liaison généralement plus proches de 50 % que de 100 %. Par contre, dans les molécules 2, non planes ce résultat est toujours plus

proche de 100 % que pour les molécules précédentes, ce qui indiquerait une diminution de la conjugaison. On peut enfin remarquer que même la liaison C 8 C 10 semble faire partie de ce système de doubles liaisons conjuguées puisque sa longueur passe de 1,49 Å (molécule plane) à 1,55 Å (molécule gauche).

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) E. ARNAL, J. ELGUERO, R. JACQUIER, C. MARZIN et J. WYLDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 877.

(2) J. BERTHOU, J. ELGUERO, R. JACQUIER, C. MARZIN et C. RÉRAT, *Comptes rendus*, 265, 1967, p. 513.

(3) J. ELGUERO, R. JACQUIER et C. MARZIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3005.

(4) J. ELGUERO, R. JACQUIER et C. MARZIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 713.

(5) J. ELGUERO, R. JACQUIER, et C. MARZIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1367.

(6) *International Tables for X Ray Crystallography*, 3, 1962, The Kynoch Press, Birmingham, England.

(7) B. RÉRAT et C. RÉRAT, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 1392.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine
et *Laboratoire de Chimie,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, rue de l'École-Normale,
34-Montpellier, Hérault.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude par diffraction des rayons X et spectrographie infrarouge de dérivés cristallins décaliniques optiquement actifs et racémiques.* Note (*) de MM. **Claude Cabestaing** et **Jean-Louis Galigné**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude cristallographique de dérivés décaliniques optiquement actifs a été effectuée à partir des données de diffraction des rayons X par des monocristaux. Ces résultats comparés à ceux obtenus pour les mêmes dérivés racémiques [1] montrent que les monocristaux des composés inactifs sont des racémates.

Dans une Note précédente [1] nous avons donné les résultats de l'étude cristallographique préliminaire de quelques composés racémiques de la série *trans* décalinique. L'étude a été étendue ici à trois composés optiquement actifs :

1. (—)-N, N-diméthylamino-3 (*a*) R hydroxy-2 (*a*) R décaline 9 R-10 R;
2. (—)-bromo-3 (*a*) R hydroxy-2 (*a*) R décaline 9 R-10 R;
3. (—)-chloro-3 (*a*) R hydroxy-2 (*a*) R décaline 9 R-10 R.

Ici encore, la synthèse de ces trois composés ainsi que celle des racémiques étant réalisée [2], nous avons déterminé les paramètres cristallins et les groupes d'espace à partir de diagrammes de cristal tournant, de chambre de Weissenberg et de chambre à précession de Buerger.

Tableau.

	(±) *a*	(−) 1	(±) *b*	(−) 2	(±) *c*	(−) 3
M	197,31	197,31	233,00	233,00	188,50	188,50
V_0 (Å^3)	214	214	185	185	180	180
F (°C)	76	72	78	80	73	73
a (Å)	15,17 ± 0,09	6,55 ± 0,02	7,70 ± 0,02	15,91 ± 0,03	15,40 ± 0,04	14,91 ± 0,03
b (Å)	12,96 ± 0,06	18,30 ± 0,05	23,12 ± 0,06	15,91 ± 0,03	19,30 ± 0,05	14,91 ± 0,03
c (Å)	13,36 ± 0,07	9,93 ± 0,03	23,86 ± 0,06	16,42 ± 0,04	7,70 ± 0,02	17,32 ± 0,04
α (deg)	118 ± 0,5	90	90	90	90	90
β (deg)	109 ± 0,5	90	90	90	114 ± 0,25	90
γ (deg)	108 ± 0,5	90	90	90	90	90
V (Å^3)	1840	1197	4248	4156	2090	3853
d_c	1,06	1,09	1,46	1,49	1,20	1,30
d_m	1,05	1,10	1,45	1,50	1,20	1,30
K	0,70	0,71	0,69	0,71	0,69	0,74
Z	6	4	16	16	8	16
Groupes d'espace et N_{mt}	$P\bar{1}$ (3) $P1$ (6)	$P2_12_12_1$ (1) –	$Pca2_1$ (4) $Pcam$ (2)	$P4_1$ (4) $P4_3$ (4)	$P2_1$ (4) $P2_1/m$ (2)	$P4_1$ (4) $P4_3$ (4)

A côté de ces résultats habituels nous avons regroupé dans le tableau le volume moléculaire V_0, le nombre de molécules indépendantes N_{mi} et le coefficient d'empilement compact K; nous avons également rappelé les résultats obtenus précédemment pour les composés racémiques.

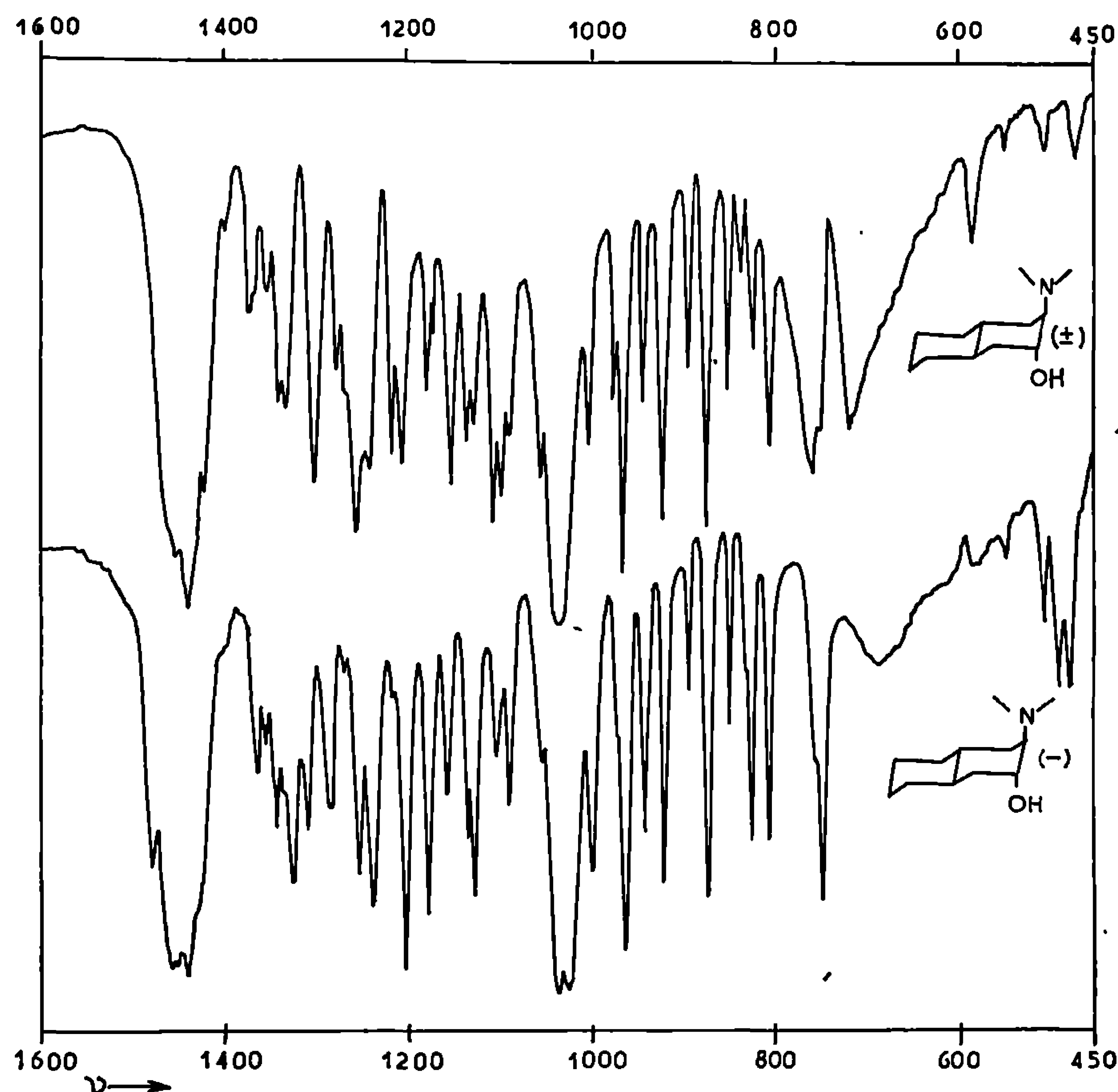


Fig. 1.

Les monocristaux ont été obtenus pour les composés 1 et 2 par lente évaporation d'une solution dans le *n*-hexane et par la méthode d'addition-dilution en utilisant une solution eau-éthanol par concentration en eau au cours du temps pour le composé 3.

On peut constater d'après ce tableau que dans les trois cas le produit actif et le racémique cristallisent dans des groupes spatiaux différents. Cette étude nous permet d'autre part, d'affirmer que les trois composés optiquement inactifs sont des *racémates* de forme cristalline différente de celle des composants et ne syncristallisant pas avec eux, par opposition au conglomérat qui n'est autre qu'un mélange de deux formes cristallines isomorphes et au pseudo-racémate qui est en fait une solution solide des antipodes isomorphes.

Ce résultat a été obtenu ici à partir de l'étude cristallographique de monocristaux. Cette technique indispensable pour une étude structurale

complète, fournit évidemment d'autres renseignements que le type de racémique. Elle est cependant relativement longue et parfois difficile à utiliser, aussi il nous a paru utile de vérifier si d'autres techniques plus simples permettaient d'identifier le type de racémique, dans le cas où l'on ne cherche pas d'information supplémentaire.

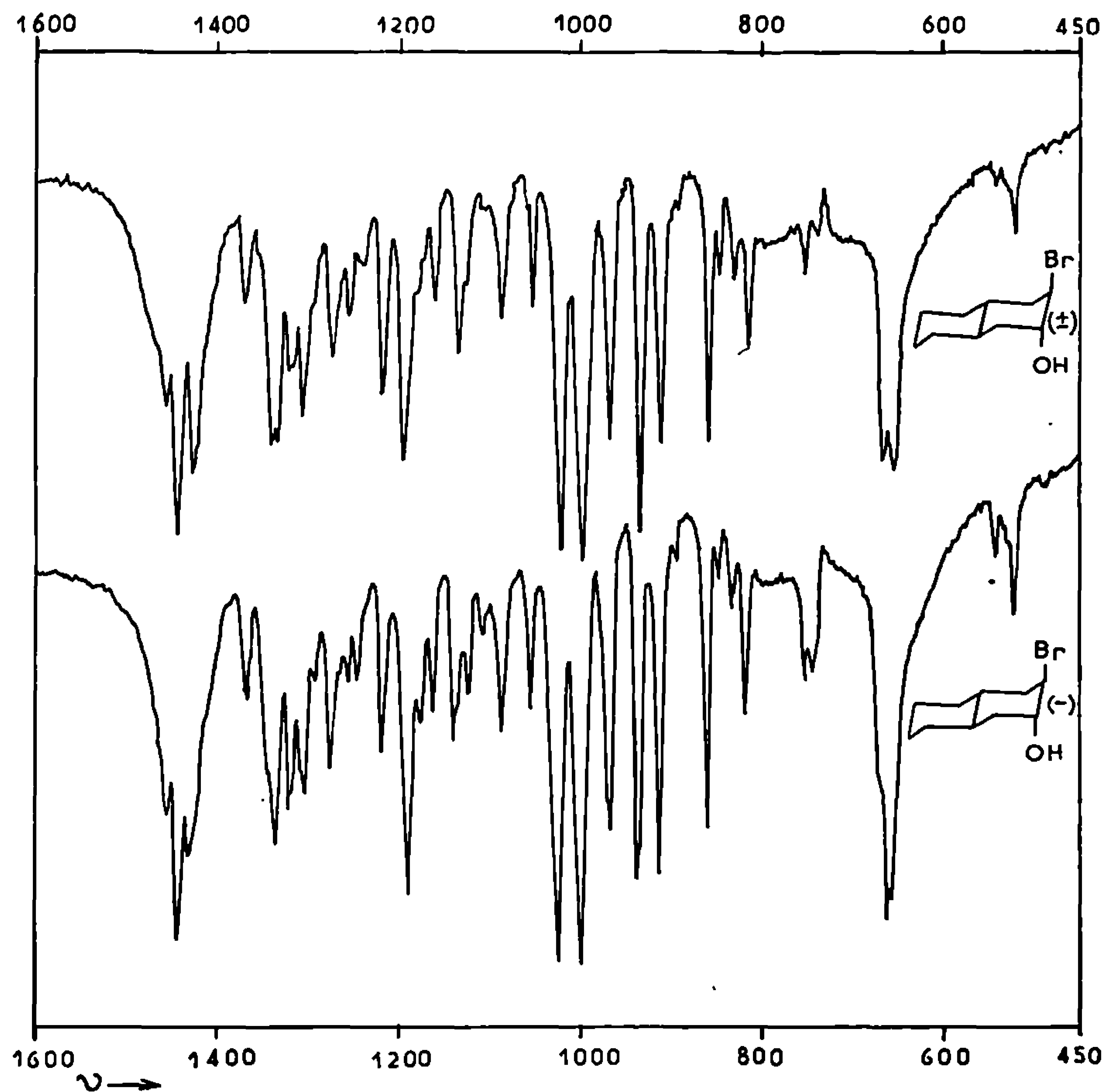


Fig. 2.

Diffractométrie par rayons X sur poudre. — Dans le cas où les groupes spatiaux et paramètres sont différents, il est évident que l'on obtient des spectres très dissemblables. C'est ce que nous avons constaté ici en effectuant les diffractogrammes respectifs du racémique et du composé actif pour chacun des produits. Cette technique permettra donc comme cela a été déjà signalé de détecter facilement l'existence d'un racémate.

Spectrographie infrarouge a l'état solide. — Les figures 1, 2 et 3 représentent les six spectres infrarouges à l'état solide enregistrés en utilisant la méthode du pastillage dans le bromure de potassium.

On note pour le groupe (*b*-2) et plus particulièrement encore pour le groupe (*a*-1) de grandes différences entre les spectres infrarouges des composés actifs et des racémiques, ce qui confirme bien le type racémate de ces derniers.

En ce qui concerne le groupe (*c*-3) s'il existe des différences entre les spectres, elles sont faibles et encore ne s'agit-il le plus souvent que de différences d'absorption et non de position. La seule vue de ces deux spectres ne nous aurait pas permis de conclure au caractère raoémate du composé inactif.

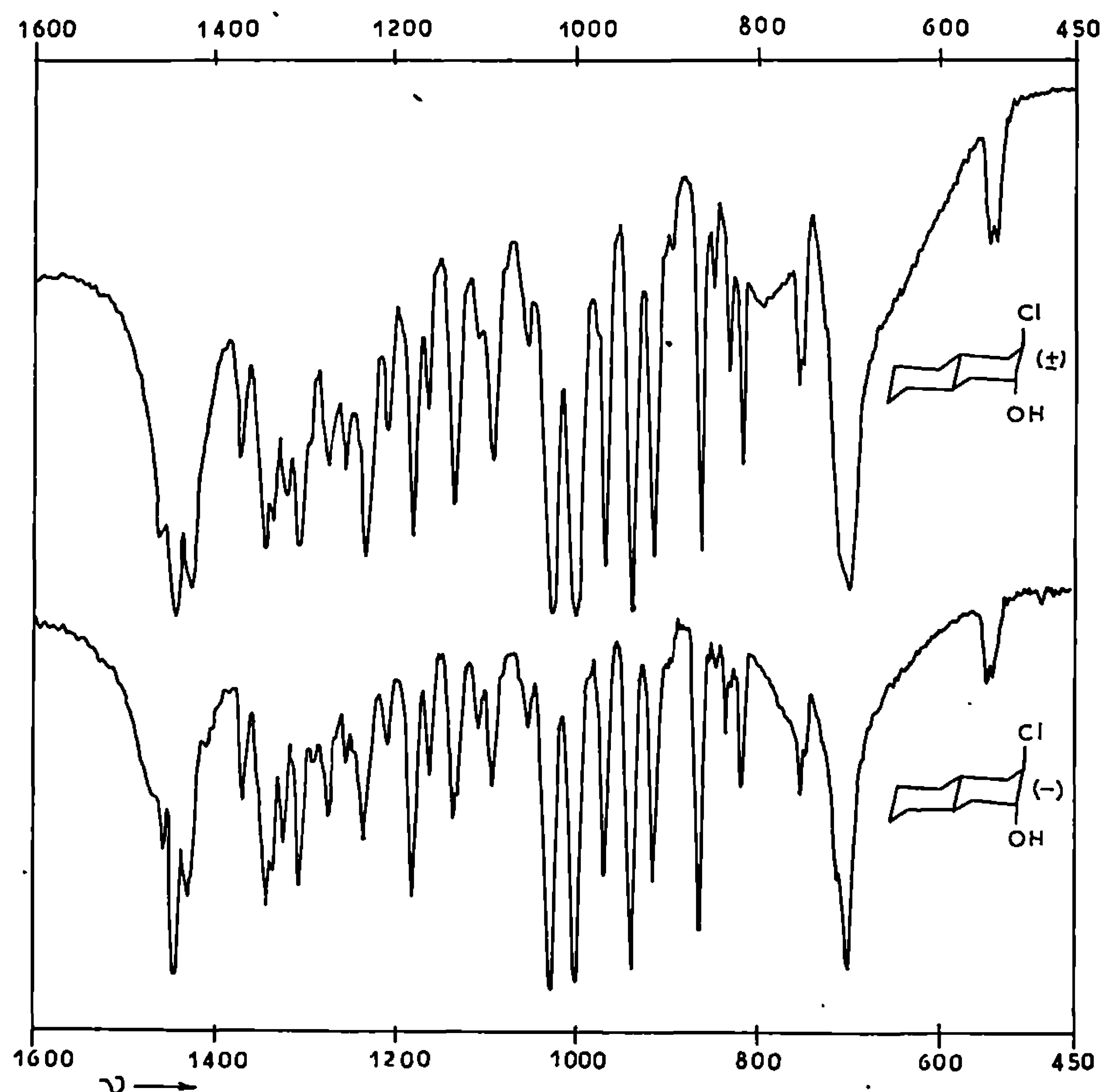


Fig. 3.

On peut donc constater que, si la comparaison des spectres d'absorption infrarouge est la plus rapide, elle est aussi plus délicate à utiliser car dans certains cas elle ne permet pas d'identifier avec certitude le type du racémique.

(*) Séance du 16 février 1970.

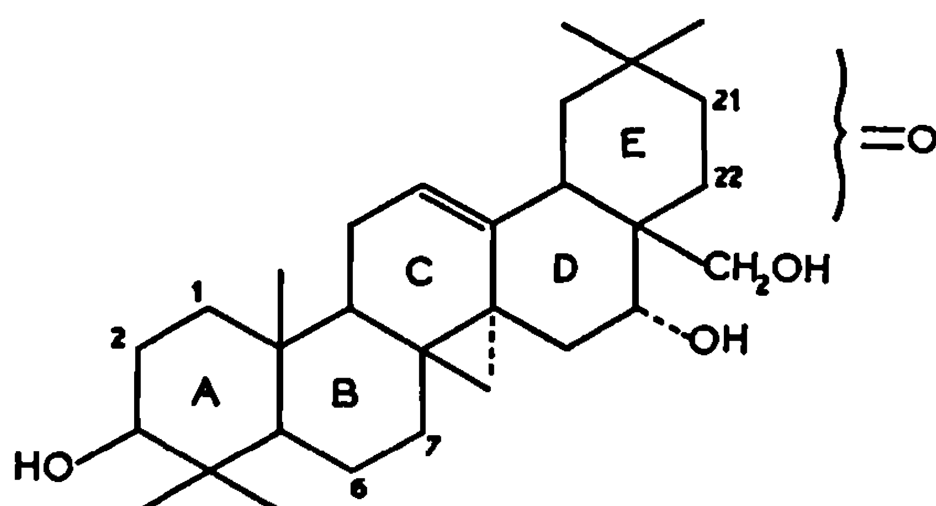
(1) Cl. Cabestaing et J. L. Galigné, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 483.

(2) L. Mion, E. Casadevall et A. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2950.

(*Laboratoire de Chimie organique*
de la Faculté des Sciences
et Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie
de la Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la génine D.*
Note (*) de M. **Jean-Paul Mornon**, présentée par M. Jean Wyart.

La génine D de formule $C_{30}H_{48}O_4$ est un alcool triterpénique naturel isolé en même temps que plusieurs autres génines lors d'une étude chimique menée par M. R. de Maheas ([1]). A l'issue de cette étude la position d'un groupement cétone restait indéterminée; il pouvait occuper l'une des positions 1, 2, 6, 7, 21, 22 indiquées ci-dessous :



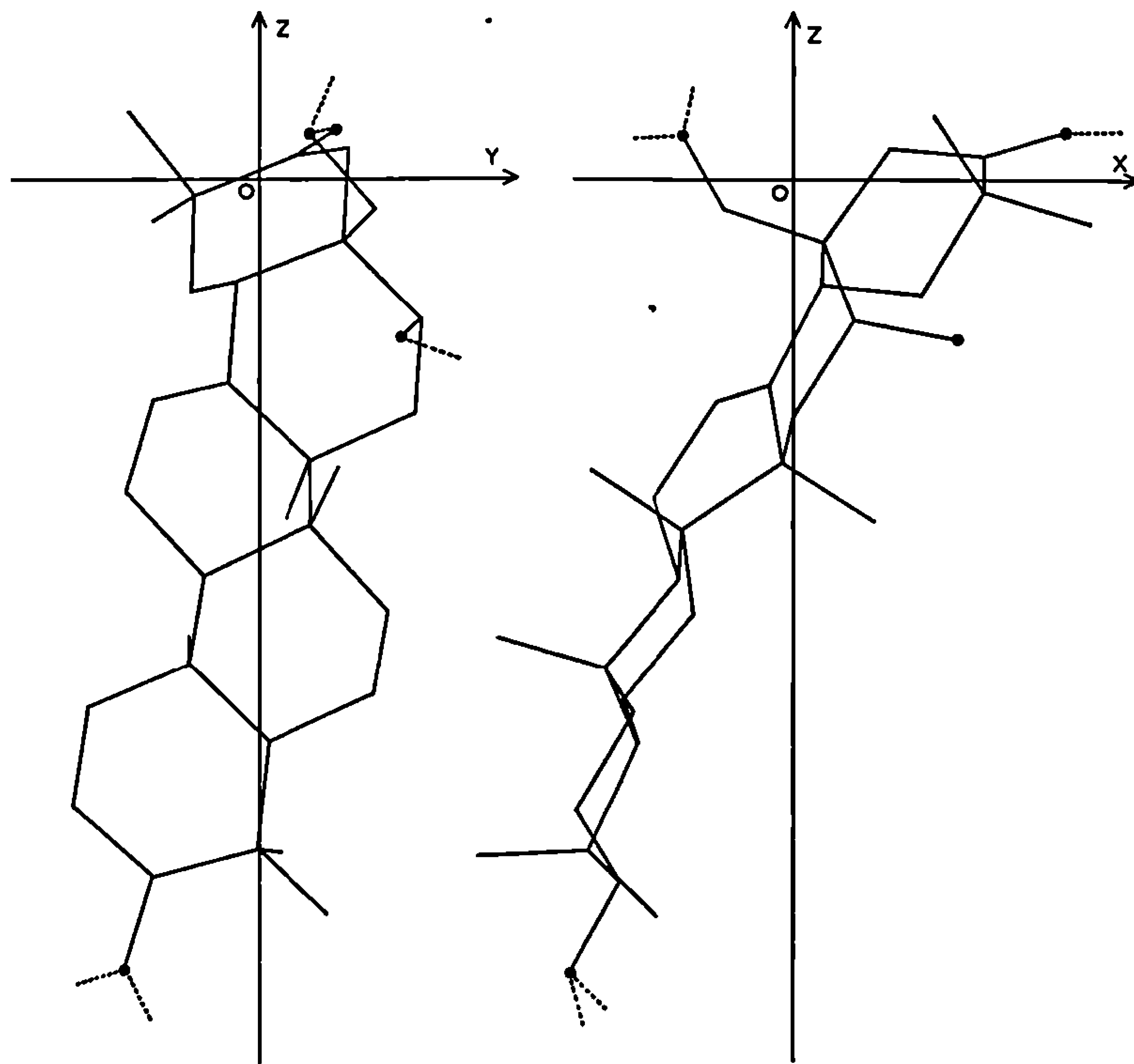
Deux autres considérations ont fait retenir l'étude radiocristallographique de ce composé : d'une part les travaux portant sur les génines ou les molécules voisines sont rares [([3]), ([4]), ([5])], d'autre part le groupe de cristallisation $P2_12_12_1$ (déduit des extinctions) offrait une application de la méthode d'addition symbolique dans un groupe fréquent.

Les fines aiguilles obtenues à partir d'une solution dans l'éthanol possèdent les paramètres : $a = 7{,}93$ Å, $b = 12{,}71$ Å, $c = 27{,}62$ Å. Quatre molécules dans la maille conduisent à une densité calculée de 1,125 $g.cm^{-3}$.

L'enregistrement photographique des intensités a été mené à bien sur chambre de Weissenberg avec la radiation Cu K_α. Après la lecture de 3 600 intensités environ au moyen d'un densitomètre et d'une échelle visuelle, les facteurs de structure normalisés $|E_H|$ ont été calculés.

La procédure d'addition symbolique applicable aux structures non centrosymétriques ([2]) a été engagée avec la séquence de départ comprenant les réflexions (0, 6, 5); (0, 5, 7); (1, 0, 3); (1, 15, 0) fixant l'origine et l'énantiomorphe ainsi que les réflexions symboliques (1, 1, 2); (1, 7, 18); (1, 3, 25); (2, 6, 16); (6, 1, 5) et (0, 4, 5). La majorité des phases symboliques des réflexions de module $|E| > 1{,}5$ a été déterminée au moyen de la relation $\varphi_H \simeq \langle \varphi_K + \varphi_{H-K} \rangle_K$; les relations fortes entre symboles, puis l'examen des projections firent retenir comme très probable l'une des séquences possibles. Les phases numériques ainsi estimées ont été affinées et leur nombre a été accru par l'usage de la formule de tangente.

A l'issue du premier groupe de cycles d'affinement, la carte de Fourier à base E permettait de distinguer l'orientation générale de la molécule, mais seul le cycle A pouvait être accepté. Cette information introduite dans les nouveaux cycles d'affinement fit apparaître peu à peu la plupart des atomes de la molécule. Ce résultat pouvait être acquis malgré plusieurs anomalies concernant la hauteur relative des divers pics et leur nombre.



Projections de la structure selon les axes *a* et *b*.

Les positions atomiques ont convergé vers des positions acceptables relativement à leurs voisins. Cependant le facteur d'accord R ne présenta pas de valeurs inférieures à 0,40. Au moins deux liaisons hydrogène étaient alors reconnues et la position de la molécule dans la maille était acceptable. Il ne pouvait plus faire de doute que la séquence adoptée ait conduit vers un faux minimum de R traduisant une structure pseudohomométrique dans laquelle l'unité asymétrique est correctement dessinée et orientée mais décalée par rapport à sa véritable position. La faible automatisation de notre technique au moment de ce travail (1967-1968) ne permettait pas d'effectuer un nouvel essai de façon rapide. Abandonnant l'intermédiaire de l'espace réciproque nous avons tenté la localisation de la molécule par repérage des divers minimums uni et bidimensionnels de la fonction R pour la molécule précédemment déterminée. Le pointé de plus faible valeur se trouvait ainsi curieusement localisé à moins d'un

TABLEAU.

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique.

$(T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) \times 10^4].)$

	x.	*y*.	*z*.	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{12}.	β_{13}.	β_{23}.
O_1......	−0,3880	−0,1443	−0,3903	177	96	12	24	−4	−7
C_2......	−0,3016	−0,1174	−0,3453	255	61	8	16	−9	−7
C_3......	−0,3743	−0,1993	−0,3097	173	53	11	25	−5	−1
C_4......	−0,2790	−0,1824	−0,2607	226	48	11	−10	−13	−4
C_5......	−0,3292	−0,0751	−0,2390	138	76	10	−9	7	−1
C_6......	−0,5118	−0,0722	−0,2249	88	142	11	−22	0	−14
C_7......	−0,2694	0,0099	−0,2766	136	56	9	−20	−5	−5
C_8......	−0,5416	0,0243	−0,3324	211	149	15	143	−25	−16
C_9......	−0,3539	−0,0023	−0,3292	225	68	10	12	−10	−3
C_{10}.....	−0,2361	0,0730	−0,3625	568	89	10	−33	−16	7
C_{11}.....	−0,3017	0,1216	−0,2545	142	57	12	28	−13	−5
C_{12}.....	−0,1711	0,1368	−0,2131	201	49	12	22	−8	2
C_{13}.....	−0,1909	0,0537	−0,1715	81	60	8	25	−5	−1
C_{14}.....	−0,3496	0,0818	−0,1424	142	83	10	70	−1	−6
C_{15}.....	−0,2001	−0,0590	−0,1947	126	50	10	−5	−10	1
C_{16}.....	−0,2435	−0,1423	−0,1548	352	83	12	−47	−30	8
C_{17}.....	−0,1309	−0,1170	−0,1084	158	55	11	−22	−5	3
C_{18}.....	−0,0445	−0,0327	−0,0998	85	57	11	10	3	1
C_{19}.....	−0,0232	0,0558	−0,1388	87	45	9	42	1	−1
C_{20}.....	0,1367	0,0286	−0,1667	63	76	13	9	5	1
C_{21}.....	−0,0014	0,1658	−0,1157	125	42	11	−3	−5	3
C_{22}.....	0,1019	0,1728	−0,0683	58	67	11	25	−2	−1
O_{23}.....	0,2768	0,1529	−0,0777	72	67	13	−1	7	1
C_{24}.....	0,0481	−0,0245	−0,0511	91	54	10	6	−3	1
C_{25}.....	0,0465	0,0901	−0,0309	64	50	10	−36	−2	−1
C_{26}.....	0,2144	−0,0754	−0,0558	67	52	15	5	−8	−2
C_{27}.....	0,3260	−0,0713	−0,0085	107	55	15	15	−10	0
C_{28}.....	0,5075	−0,1135	−0,0210	66	78	33	42	−24	−13
C_{29}.....	0,2364	−0,1394	0,0316	287	87	18	−50	−18	14
C_{30}.....	0,3230	0,0422	0,0113	106	47	13	−19	−16	4
C_{31}.....	0,1610	0,0970	0,0148	64	69	9	−27	−3	−5
C_{32}.....	−0,1221	0,1240	−0,0146	58	79	9	19	6	3
O_{33}.....	−0,1947	0,0544	0,0211	208	79	10	9	8	4
O_{34}.....	0,4629	0,0825	0,0235	135	69	18	40	−10	−5

Erreurs standard moyennes.

C.......	0,0017	0,00080	0,00032	39	8	1,3	16	7	2,5
O......	0,0012	0,00055	0,00025	27	6	1,0	11	5	2,0

angström de la position primitive. L'affinement à partir de cette nouvelle position a convergé normalement jusqu'à des valeurs R de 0,14 pour la strate $h = 0$, 0,13 pour les strates $h = 1, 2, 3, 4$ et 0,20 pour les strates supérieures. Une série-différence faisait apparaître 28 atomes d'hydrogène. La structure primitive et la structure réelle sont décalées de 0,5 Å environ dans la direction z et donnent naissance à deux séquences cohérentes en addition symbolique.

Indépendamment et par des voies entièrement différentes M. R. de Maheas, D. Billet, D. Raulais et M. Chaigneau (6) ont localisé le groupe C=O en position 21; cette position est donc assurée et l'on peut assigner à la génine D la formule d'un trihydroxy-β, 15 α, 28 céto-21 oléanène-12, 1 *a*.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) M. R. DE MAHEAS, *Étude des constituants triterpéniques de* Jacquinia Armillaris *Jac.* (*Mémoires du Muséum d'Histoire naturelle*, nouvelle série D, I, fasc. 3, 1962).

(2) J. KARLE, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 182.

(3) G. GIACOMELLO, *Gazz. chim. ital.*, 68, 1938, p. 363.

(4) A. M. ABD EL RAHIM et C. H. CARLISLE, *Chemistry and Industry*, 1954, p. 279.

(5) A. M. ABD EL RAHIM et C. H. CARLISLE, *Proc. Math. Phys. Soc. Egypt*, 5, 1956, p. 87.

(6) M. R. DE MAHEAS, D. BILLET, D. RAULAIS et M. CHAIGNEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 226.

(*I. R. C. H. A.*,
12, *quai Henri-IV*, 75-*Paris*, 4e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Contrôle semi-automatique des variations avec la température des constantes élastiques du second ordre du chlorure de sodium.* Note (*) de MM. **Jean-Marc Desrumaux**, **Noël Gremillet** et **Michel Moriamez**, présentée par M. René Lucas.

Les variations des vitesses de propagation d'ondes ultrasonores longitudinales et transversales sont mesurées avec une précision meilleure que 10^{-5}. On en déduit les constantes élastiques adiabatiques et isothermes et les coefficients de température de NaCl.

Dans le cadre d'une étude des propriétés mécaniques fines des matériaux, il nous a semblé intéressant de déterminer les constantes élastiques du second ordre ou d'ordre supérieur qui permettent d'interpréter les effets acoustiques non linéaires. Le dispositif précédemment réalisé ([1]) a été

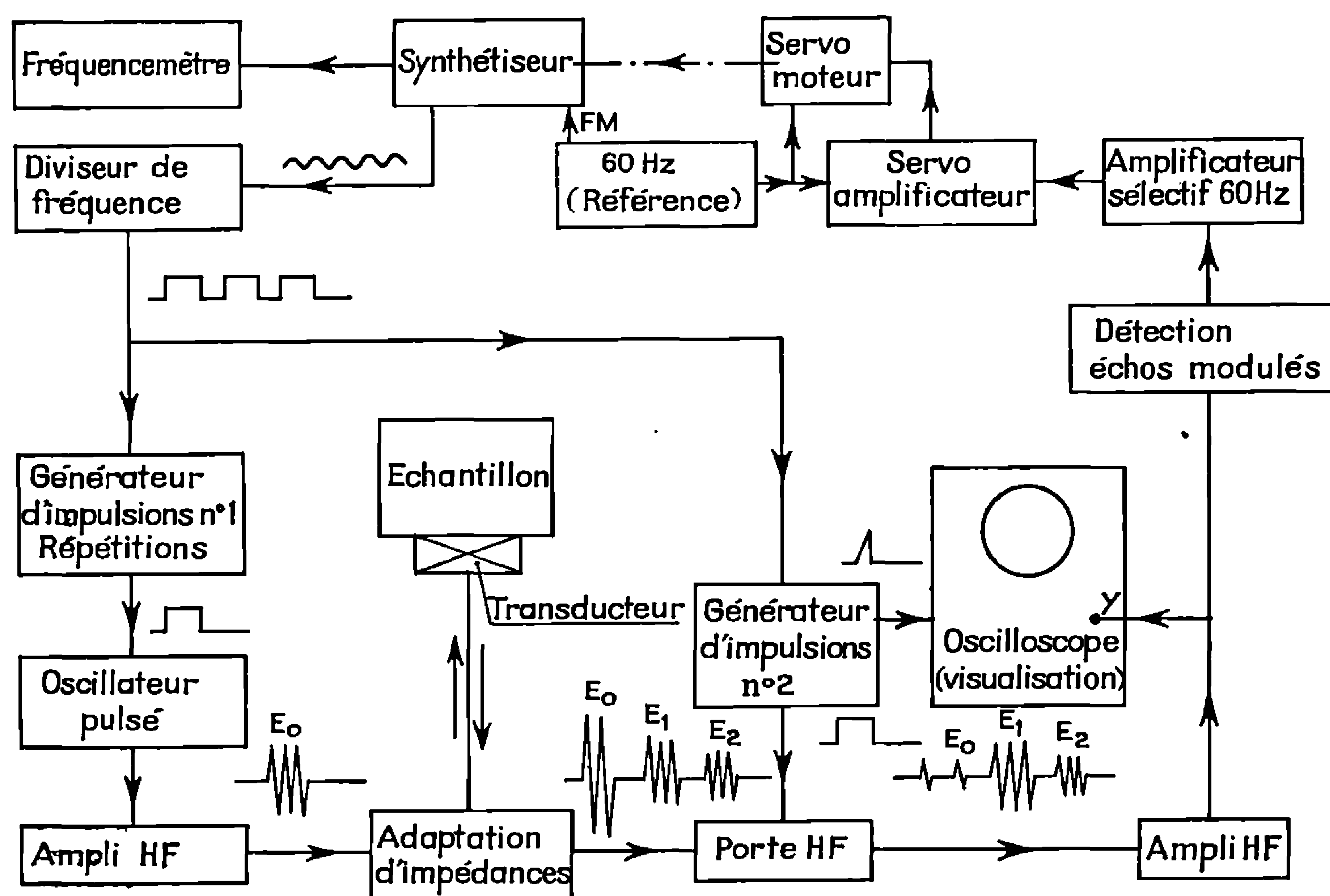


Fig. 1.

modifié afin d'augmenter la précision des mesures de vitesse de propagation d'ultrasons.

Nous avons réalisé la chaîne de mesure représentée sur la figure 1. Le principe de superposition des impulsions avec contrôle automatique de leur fréquence de répétition ([2]) a été choisi. Un train d'ondes ultrasonores est engendré dans l'échantillon étudié par excitation d'un trans-

ducteur piézoélectrique (quartz de coupe X ou A. C.); après réflexion sur les extrémités de l'échantillon, il en résulte une série d'échos équidistants E_1, E_2, ... Si la période de répétition T de l'excitation forcée est ajustée de façon à superposer les échos, on a la relation $T = 1/f_R = p\,\delta$, où δ est le temps de propagation pour un aller et retour et p le nombre d'aller et retour. Pratiquement la difficulté de superposer convenablement

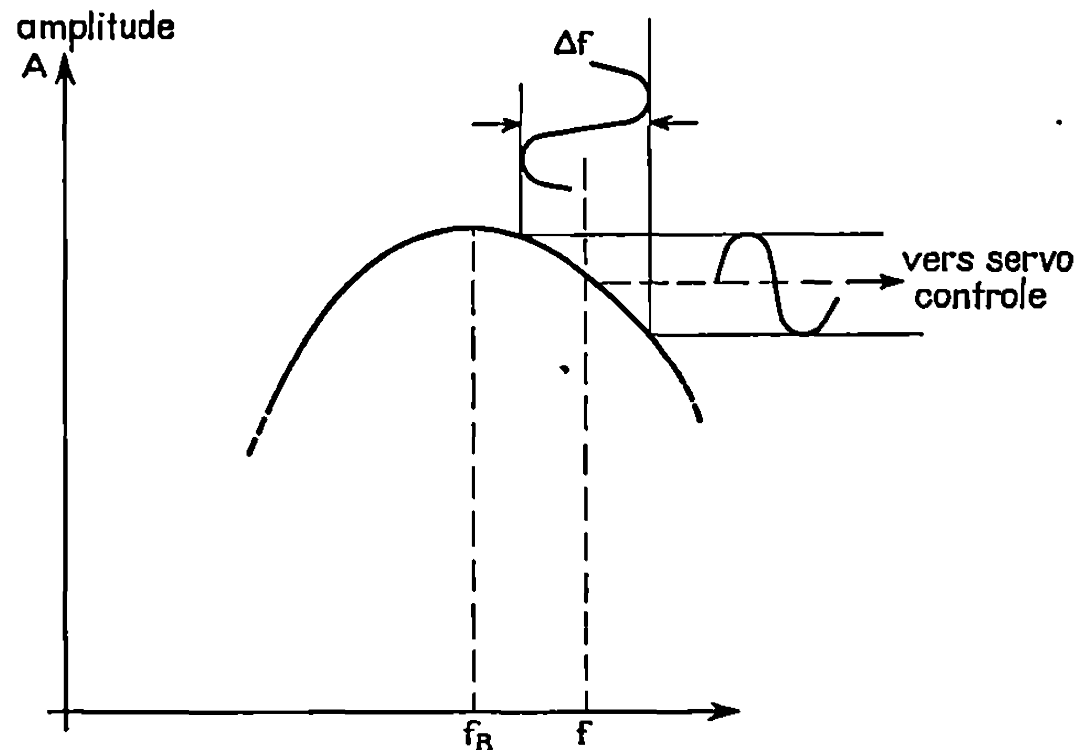


Fig. 2.

les premières sinusoïdes et le déphasage γ à l'interface échantillon-transducteur conduit à écrire

$$T = p\,\delta + \frac{n}{F} - \frac{p\gamma}{360\,F},$$

où F est la fréquence porteuse (environ 30 MHz) et n un entier $\lesseqgtr 0$. Il est cependant possible de réaliser $n = 0$ en vérifiant que T/p est indépendant de p. D'autre part, γ ne varie pas dans le domaine de température étudié, et peut être négligé à 10^{-4} près pour des liants de très faible épaisseur (collage optique).

Cette méthode permet de mesurer des variations de vitesse de l'ordre de 10^{-6} dans les solides. Il est évidemment nécessaire que la fréquence de répétition variable f des impulsions soit stable à mieux que 10^{-6} et que la détection des variations d'amplitude des échos superposés soit sensible. La première condition est remplie par un synthétiseur de fréquence qui déclenche l'oscillateur pulsé déjà décrit ([3]), la seconde l'est par un contrôle automatique du niveau des échos et une stabilité suffisante de l'oscillateur déclenché. Si on représente l'amplitude des échos superposés A en fonction de la fréquence de répétition f (*fig.* 2), on obtient une courbe de « résonance » présentant un maximum pour $f = f_R$ (échos en phase). La fréquence du synthétiseur varie de Δf autour de f à la fréquence de modulation 60 Hz. La variation correspondante de A est un signal périodique de fréquence 60 Hz d'amplitude proportionnelle à la pente de la

courbe de résonance. Pour $f = f\mathrm{R}$, cette pente est nulle; la phase du signal obtenu après détection et amplification sélective change de signe avec $f - f\mathrm{R}$ et change le sens de rotation du moteur; cette détection de phase permet donc d'ajuster f sur $f\mathrm{R}$ tout en diminuant l'excursion de fréquence et l'incertitude Δf.

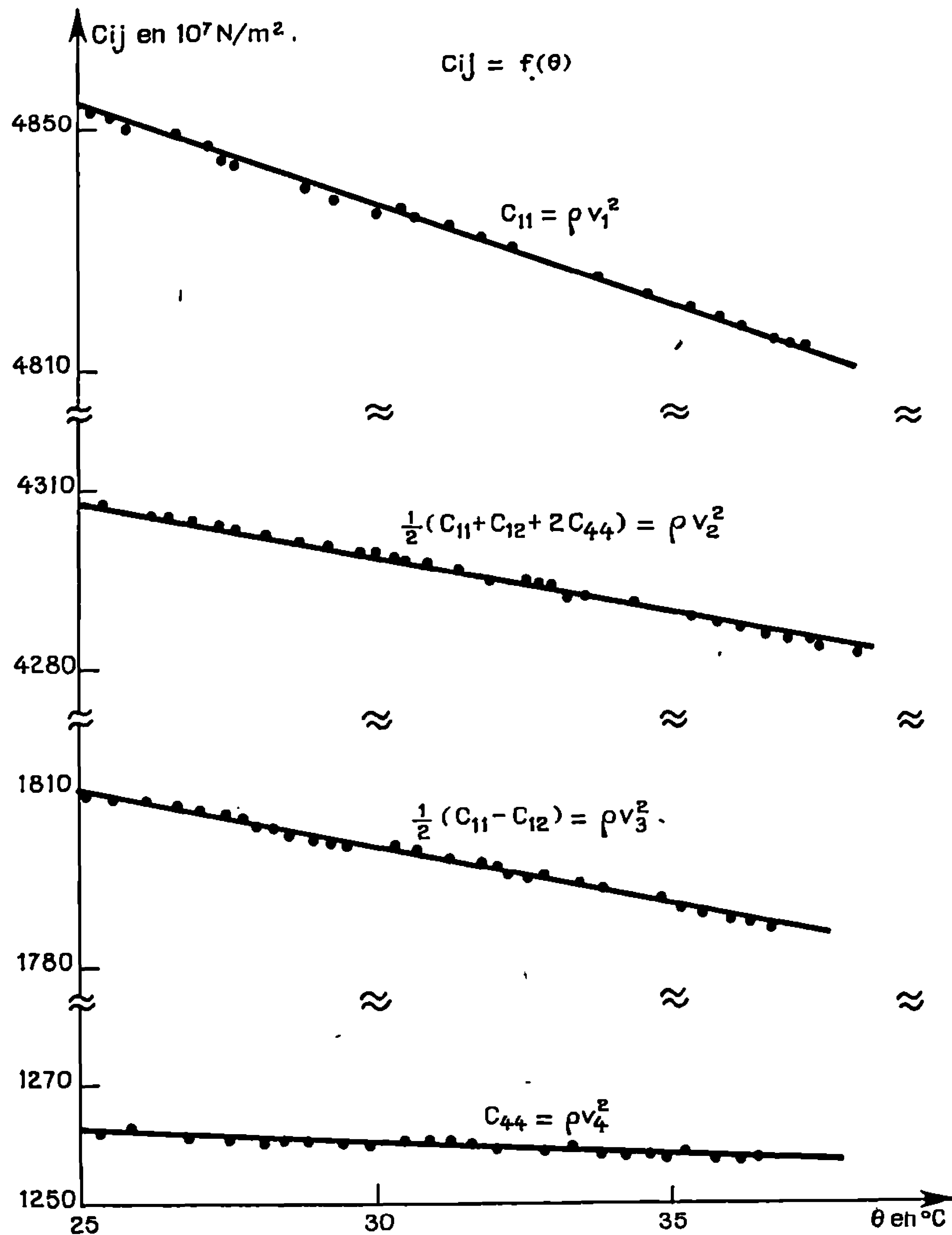


Fig. 3.

Résultats. — Des échantillons de NaCl sous forme de cubes de 2 cm d'arête ont été utilisés, les faces sont planes à $\lambda/4$ près, parallèles à 1′ près, orientées suivant (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1) et (1, 1, 0), (1, 1, 0), (0, 0, 1). Nous avons mesuré les vitesses de propagation suivant la direction des axes d'ordre 4 et 2 des différents modes de vibration et représenté les variations des constantes élastiques correspondantes en fonction de la température (*fig.* 3). Les courbes sont corrigées pour tenir compte des

variations de longueur des cristaux. (Nous avons pris $\lambda = \alpha/3$, où α est le coefficient de dilatation volumique de NaCl, soit $0{,}383 \times 10^{-4}$ degré C^{-1}.) Les constantes élastiques varient linéairement au voisinage de la température ambiante, ce qui est en accord avec les prévisions de Mitskevich et les mesures de Slage et Mc Kinstry (4). On a $C_{ij} = C^0_{ij} + a_{ij}\,\theta$ et nous obtenons :

— pour les coefficients de température en 10^7 N/m².°C :

$$a_{11} = -3{,}29 \pm 0{,}03; \qquad a_{12} = +0{,}40 \pm 0{,}07; \qquad a_{44} = -0{,}31 \pm 0{,}003;$$

— pour les constantes élastiques adiabatiques du second ordre à 300°K avec $\rho = 2164$ kg/m³ :

$$C^S_{11} = (4{,}848 \pm 0{,}005).10^{10}\ \text{N/m}^2,$$
$$C^S_{12} = (1{,}236 \pm 0{,}007).10^{10}\ \text{N/m}^2,$$
$$C^S_{44} = (1{,}262 \pm 0{,}002).10^{10}\ \text{N/m}^2;$$

— les constantes élastiques isothermes s'obtiennent par la relation (5) :

$$C^S_{11} - C^T_{11} = C^S_{12} - C^T_{12} = \frac{\alpha^2 (C_{11} + 2C_{12})^2 T}{C_v},$$

où T est la température absolue et C_v la chaleur spécifique à volume constant. Pour NaCl à T = 300°K, $\alpha = 0{,}383.10^{-4}$ °C⁻¹, $\rho = 2164$ kg/m³, $C_v = 0{,}813.10^3$ J/kg°C, on a

$$C^T_{11} = 4{,}714.10^{10}\ \text{N/m}^2,$$
$$C^T_{12} = 1{,}102.10^{10}\ \text{N/m}^2,$$
$$C^T_{44} = 1{,}262.10^{10}\ \text{N/m}^2.$$

Remarque. — On donne un ordre de grandeur de la température de fusion du solide en convenant de caractériser l'état liquide par le fait qu'il ne transmet pas les vibrations transversales. Nous aurons à la température de fusion la relation $C_{11}(\theta_f) - C_{12}(\theta_f) = 0$, soit $\theta_f = 1005$°C, mais en fait les variations de vitesse ne sont pas linéaires à température élevée.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) J. M. Desrumaux, *Thèse de 3e cycle* Lille, 1967.
(2) H. J. Mc Skimin, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 37, n° 5, 1965, p. 864.
(3) J. M. Desrumaux, B. Delannoy et M. Moriamez, *Comptes rendus*, 267, série B, 1968, p. 4.
(4) O. D. Slagle et H. A. Mc Kinstry, *J. Appl. Phys.*, 38, n° 2, 1967, p. 437.
(5) W. P. Mason, *Piezoelectric Crystals and their application to ultrasonics*, Van Nostrand, Princeton, New York, 1958.

(*Centre Universitaire de Valenciennes,*
Mont-Houy-Botte Postale,
59-Valenciennes, Nord.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode générale pour le calcul du degré de condensation et de la constante de stabilité des complexes.* Note (*) de MM. **Joël Canonne, Guy Nowogrocki** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champettier.

Par comparaison de deux mélanges à concentrations différentes mais en proportions stœchiométriques de A et B, la constante de stabilité du complexe A_pB_q s'exprime par une équation très générale ne dépendant que de p et q, du rapport des concentrations en complexe et du rapport des concentrations initiales. La méthode est élargie à la mise en évidence des formes condensées des complexes.

La méthode originale de Klausen [1] de détermination de constante de stabilité d'un complexe par spectrophotométrie avec utilisation d'abaques établis à l'aide d'une calculatrice peut être simplifiée par résolution d'une équation générale obtenue théoriquement et dont l'application pratique revient à des calculs simples permettant une détermination précise de la constante de stabilité du complexe et de son degré de condensation.

Soit la formation d'un complexe unique suivant l'équilibre



$$pA + qB \rightleftharpoons A_pB_q \tag{1}$$

où p *et* q sont des entiers, A et B des ions ou molécules. La concentration des autres ions du milieu et la force ionique étant fixées, la constante apparente de stabilité K s'écrit

$$K = \frac{|A_pB_q|}{|A|^p\,|B|^q}. \tag{2}$$

Supposons la formation du seul complexe A_pB_q :

$$|A|_{\text{initial}} = pC_0, \tag{3}$$

$$|B|_{\text{initial}} = qC_0 \tag{4}$$

et introduisons les variables y et α comme intermédiaires de calcul :

$$y = \frac{|A_pB_q|}{C_0} \tag{5}$$

et

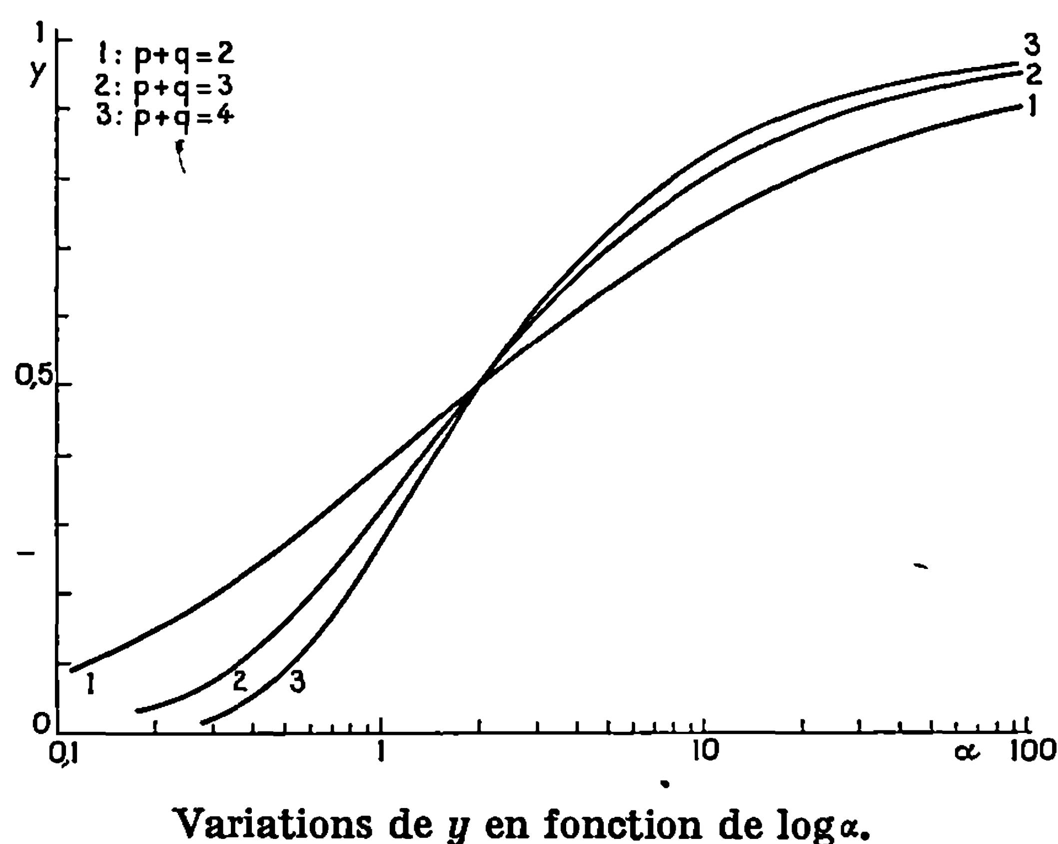
$$\alpha^{p+q-1} = p^p q^q K C_0^{p+q-1}. \tag{6}$$

En considérant deux mélanges dans les proportions stœchiométriques de formation du complexe et à des concentrations initiales différentes telles que $C_{0,\text{I}} > C_{0,\text{II}}$, et en définissant :

$$r = \frac{\alpha_{\text{I}}}{\alpha_{\text{II}}} = \frac{C_{0,\text{I}}}{C_{0,\text{II}}} \tag{7}$$

et

$$n = \frac{y_{\text{I}}}{y_{\text{II}}}, \tag{8}$$



Variations de y en fonction de $\log \alpha$.

il vient

$$(9) \qquad \alpha^{p+q-1} = \frac{\left\{ rn^{\frac{p+q-1}{p+q}} - n \right\} \left\{ rn^{\frac{p+q-1}{p+q}} - 1 \right\}^{p+q-1}}{(n-1)^{p+q}}.$$

Le rapport R des concentrations en complexe pour les deux mélanges est

$$(10) \qquad R = \frac{|A_pB_q|_{I}}{|A_pB_q|_{II}} = rn.$$

Compte tenu des équations (6), (9) et (10) l'expression de la constante de stabilité K prend la forme.

$$(11) \qquad K = \frac{\left\{ R^{\frac{p+q-1}{p+q}} - \frac{R}{r} \right\} \left\{ R^{\frac{p+q-1}{p+q}} - 1 \right\}^{p+q-1}}{p^p q^q C_{0,I}^{p+q-1} \left\{ \frac{R}{r} - 1 \right\}^{p+q}};$$

relation valable pour tous les complexes A_pB_q.

Toutes les méthodes expérimentales donnant des indications E directement proportionnelles aux concentrations du complexe ou de l'un de ses constituants permettent le calcul du rapport $R = E_I/E_{II}$ indépendamment de la constante de proportionnalité.

En pratique, une série de mélanges $C_{0,I}$, $C_{0,II}$, ..., $C_{0,N}$ donnent les valeurs E_I, E_{II}, ..., E_N et pour chaque couple de ces mélanges l'application de la formule (11) donne par un calcul simple la constante K.

L'existence d'une forme condensée provoque une dispersion des valeurs mais permet le calcul du degré de condensation par la détermination des véritables valeurs de p et q et par conséquent, la vraie valeur de K.

La figure représente la courbe de variation de y en fonction de $\log \alpha$ et permet de déterminer les meilleures conditions opératoires qui se situent dans la partie de plus grande pente de la courbe.

A l'aide de cette méthode nous avons déterminé par spectrophotométrie les constantes de stabilité et les degrés de condensation des complexes suivants :

Fer III-chrome azurol S : complexe 2-2; $K = (2,71 \pm 0,12) . 10^{16}$ [résultats expérimentaux de Klausen ([1])].

Fer III-tiron : complexe 1-1; $K = (3,00 \pm 0,15) . 10^{2}$.

En conclusion, cette méthode très générale ne nécessite qu'une partie expérimentale réduite et des calculs simples pour obtenir une valeur précise de la constante et le degré de condensation du complexe.

(*) Séance du 16 février 1970.

([1]) K. S. Klausen, *Anal. Chim. Acta*, 44, 1969, p. 377.

(*Laboratoire de Chimie analytique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,*
B. P. n° 40, 59-*Annappes, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Analyse cryométrique de la solvatation des particules oxyaluminiques par les ions fluor. Structure des solutions d'alumine dans la cryolithe.* Note (*) de M. **Georges Petit** et Mme **Christiane Bourlange**, présentée par M. Georges Chaudron.

La connaissance de la structure des solutions d'alumine dans la cryolithe a suscité, par son importance industrielle, de nombreux et remarquables travaux dont Bonnier avait noté l'intérêt (2). On sait que sous l'impulsion d'Eugène Darmois, Maurice Rolin obtenait d'emblée d'intéressants résultats cryométriques (1). Récemment, Marcel Rey a donné une belle vue d'ensemble des résultats actuels (3), qui cependant restaient sans solution définitive.

Il nous a paru intéressant de montrer dans cette Note comment un ensemble de numérations cryométriques, permettait d'englober en une synthèse satisfaisante tous les résultats connus, cryométriques et électrochimiques.

Cet exposé comprend deux parties :

a. Rappel de la réaction de formation initiale de $(AlO)^+$ par union de $(AlO_2)^-$ ou Al_2O_3 avec la cryolithe. Étude de sa structure réelle qui doit être $(Al_2O_2)^{++}$.

b. Étude de sa solvatation.

A. Formation et structure de $[AlO]^+$ dans les bains sodiques. — Nous avons montré (4), que l'alumine et $(AlO_2)^-$ se combinent à Al^{3+} pour donner $[AlO]^+$ dans le fluorure de potassium. Nous avons



(*a*) $Al_2O_3 + [Al]^{3+} \rightarrow 3[AlO]^+;$



(*b*) $[AlO_2]^- + [Al]^{3+} \rightarrow 2[AlO]^+,$

$[AlO]^+$ étant la seule particule finale concevable en solution dans un sel de potassium. Mais dans le fluorure de sodium, les mêmes réactions donnent respectivement 1,5 au lieu de 3 pour (*a*) (4), et 1 particule au lieu de 2 pour (*b*) (4), c'est-à-dire que $(AlO)^+$ donne 0,5 particule.

D'autre part, Rolin (1) a montré que la courbe cryométrique de Al_2O_3 dans la cryolithe tombait de 3 à 1,5 et que celle de $(AlO_2)^-$ donnait une particule, bien que Grojtheim en trouve 2 à la limite (5). Ces résultats suggèrent que là encore les particules oxyaluminiques formées par union des solutés avec les ions $(Al)^{3+}$ du solvant doivent se polymériser (5 bis).

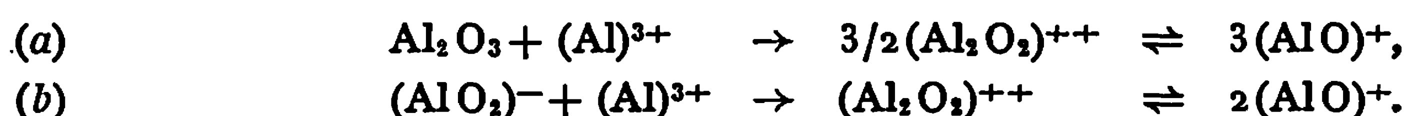
Ces résultats ont été complétés par nous.

1° Pour tous les résultats suivants obtenus dans $BaCl_2$ et NaBr nous avons trouvé par un procédé non cryométrique qu'il ne se forme aucune syncristallisation sensible. Cela était nécessaire, puisqu'en cas de polymérisation un nombre de particules peut être fractionnaire sans formation de cristal mixte.

2° $[AlO]^+$ dans FNa donne 0,5 particule ($\nu = 1/2$) mais en présence de 1 $(Al)^{3+}$ donne $\nu = 1,5$, donc $(Al)^{3+}$ ne semble pas capté.

$[AlO_2]^-$ n'existant pas en présence d'ions aluminium, la réaction $(Al_2O_2)^{++} \rightarrow [AlO_2]^- + Al^{3+}$ est impossible; d'autre part, $(Al_2O_2]^{++}$ ne captant pas d'ions aluminium, cet $[Al_2O_2]^{++}$ est la seule forme concevable en milieu cryolithique.

Nous écrirons donc les schémas précisant les résultats de cet auteur et de nous-mêmes :



$$(a) \qquad Al_2O_3 + (Al)^{3+} \rightarrow 3/2\,(Al_2O_2)^{++} \rightleftharpoons 3\,(AlO)^+,$$

$$(b) \qquad (AlO_2)^- + (Al)^{3+} \rightarrow (Al_2O_2)^{++} \rightleftharpoons 2\,(AlO)^+.$$

La prétendue non-coupure de $(AlO_2)^-$ en milieu cryolithique étant une réaction chimique suivie d'une dimérisation.

Le système de gauche étant prédominant en milieu cryolithique et pratiquement le seul en milieu NaF.

B. Solvatation de $[Al_2O_2]^{++}$. — Exploitant la méthode suivie par nous dans une Note précédente ([8]), nous avons cherché la nature de la particule $[Al_2O_2F_y]^{(y-2)-}$, où y est à déterminer. Pour cela nous avons effectué la cryométrie d'un ensemble $[AlOF_x]^{(x-1)-}$ $(x > y)$, dans un solvant non fluoré.

Nous avons donc étudié $(AlOF_2)^- + Na^+$, dans $BaCl_2$ (point de fusion voisin de la cryolithe) et NaBr.

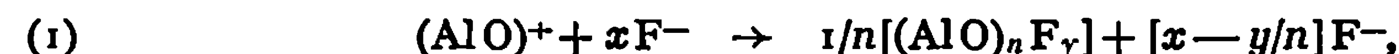
Nous trouvons *dans les deux* cas que :

a. le système ne capte pas d'ions fluor (ions fluor en excès);

b. que nous obtenons $\nu = 1,5$ dans ces deux cas (et aussi dans NaCl).

Cette même valeur fractionnaire de ν pour deux solvants si différents, confirme une polymérisation et une non-syncristallisation ([6]).

Pour un tel système $[(AlO)^+$ en présence d'un excès de $F^-]$, nous pouvons écrire dans le cas le plus général :

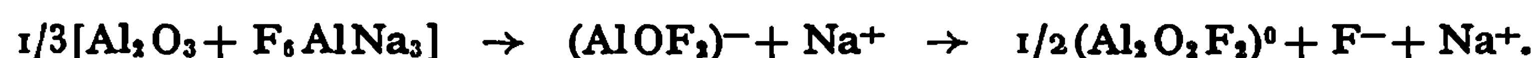


$$(1) \qquad (AlO)^+ + xF^- \rightarrow 1/n[(AlO)_nF_y] + [x - y/n]F^-,$$

avec

$$\nu = 1/n + x - y/n \quad \text{et} \quad \nu = 1,5 \quad (x = 2).$$

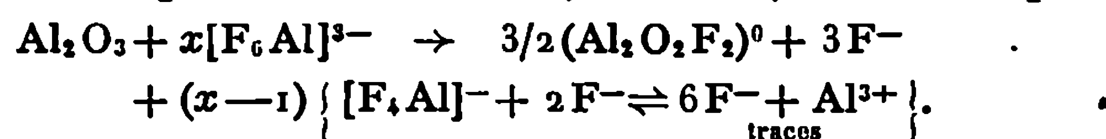
Il existe une infinité de solutions, mais la dimérisation donnée par les solutions dans un sel de sodium (cryolithe) ($n = 2$) conduit pour l'ensemble $Al_2O_3 + F_6AlNa_3$ dans Cl_2Ba et BrNa (alors $y = 2$) au seul schéma acceptable :



$$1/3[Al_2O_3 + F_6AlNa_3] \rightarrow (AlOF_2)^- + Na^+ \rightarrow 1/2(Al_2O_2F_2)^0 + F^- + Na^+.$$

Cette structure doit être celle de $(AlOF_2)^-$ dans la cryolithe puisque, outre la dimérisation décelée dans ce dernier solvant, cet ensemble ne capte pas d'ions fluor dans $BaCl_2$ et même dans NaBr (point de fusion à 250° plus bas que celui de $BaCl_2$ et Na_3AlF_6).

Ainsi la structure prédominante de l'alumine dissoute dans la cryolithe s'écrirait[une légère coupure du dimère $(Al_2O_2F_2)^0$ n'étant pas écartée] :



$$Al_2O_3 + x[F_6Al]^{3-} \rightarrow 3/2(Al_2O_2F_2)^0 + 3F^- + (x-1)\left\{[F_4Al]^- + 2F^- \rightleftharpoons 6F^- + \underset{\text{traces}}{Al^{3+}}\right\}.$$

Ces résultats sont en accord avec tous les résultats connus : de Rolin (1), et les nôtres (4). Il précise ceux de Bonnier et Andrieux (9), de Treadwell (10), il explique l'abaissement de la conductibilité des bains électrolytiques avec l'addition d'alumine. Il est en accord avec la chimie classique et les calculs théoriques de Blander et Hagemark (12). Il explique enfin le caractère régulier des solutions d'alumine dans la cryolithe, lorsque le domaine de température est assez restreint pour que la structure de cryolithe soit pratiquement invariable. Ces résultats montrent en outre que tout ion oxygène apparemment libre dissous en milieu cryolithique est solvaté en réalité pour donner $1/2\,(Al_2O_2F_2)^0$ lorsqu'on s'éloigne de la limite de dilution infinie.

D'une façon générale nous avons voulu présenter ce travail, non seulement par son importance propre, mais parce qu'il est un prototype de la recherche cryométrique structurale. Nous écrivons un schéma rendant compte des propriétés chimiques (excès d'ions solvatants pour le schéma n° 1). L'obéissance simultanée aux conditions cryométriques (valeur de ν), d'arithmétique chimique (paramètres entiers positifs, parfois pouvant être nuls) physicochimiques, délimitent et parfois définissent le problème. Dans tous les cas les examens cryométriques critiques des propriétés des divers tronçons possibles définissent la solution finale.

Indépendante de la nature des particules, cette technique d'investigation par numération est donc très générale et représente une discipline originale que nous avons voulu illustrer dans un exemple capital.

M. Grubis et la Société « Philips Industrie » ont bien voulu procéder aux recherches des syncristallisations (analyse par spectographie de fluorescence X).

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) Rolin, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1951.
(2) Bonnier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, D, 130, 1050, D 1, 1954.
(3) M. Rey, *Electrochimica Acta*, octobre 1969, p. 998.
(4) G. Petit, *Revue des Hautes Températures et Réfractaires*, 6 juin 1969, p. 21.
(5) Grojtheim, J. Holm, C. Khron et J. Thonstad, *Selected Topics in High Temperature, Chemistry*, Oslo, 1966.
(5 bis) Brynestad, K. Grojtheim, F. Growold, J. L. Holm et Urnes, (*Discus. Faraday Society*, 1962, p. 32-90.
(6) G. Petit, *Revue des Hautes températures et réfractaires*, mars 1969, p. 45.
(7) Bergmann et Dergunov, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S.*, 75, 1950, 1969, p. 815.
(8) G. Petit et Mlle C. Bourlange, *Comptes rendus*, 269, 1969, p. 657.
(9) Andrieux et Bonnier, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 123.
(10) Treadwell, *voir* Grunert, *Zeitsch für Electrochemie*, 46, 1942, p. 393 et la thèse de Rolin [notre référence (1)].
(11) Pascal, *Traité de Chimie générale*, Masson, Paris, p. 7.
(12) Blander et Hagemark, 3M *Company*, St Paul, Minnesota.

(*Laboratoire de Physique générale,*
9, *quai Saint-Bernard, 75-Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique du phosphite acide de lithium* LiH_2PO_3. Note (*) de MM. Bernard Barnoyer et Gérard Brun, présentée par M. Georges Champetier.

Le phosphite acide de lithium LiH_2PO_3 cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial $Pna2_1$. Les paramètres déterminés avec précision : $a = 11{,}024$ Å, $b = 5{,}060$ Å, $c = 5{,}169$ Å permettent l'indexation du diagramme Debye-Scherrer.

Le phosphite acide de lithium LiH_2PO_3 cristallise dans le ternaire $LiOH\text{-}H_3PO_3\text{-}H_2O$ à partir de solutions contenant environ une partie de lithine pour deux d'acide phosphoreux. Les cristaux ont la forme d'un parallèlépipède allongé. Les enregistrements diffractométriques réalisés au rétigraphe de Rimsky mettent en évidence une symétrie orthorhombique. Les conditions de réflexion :

plans $(0\,k\,l)$ pour l pair,
plans $(h\,k\,0)$ pour $h + k$ pair,

correspondent aux deux groupes d'espaces possibles $Pnma$ ou $Pna2_1$. Une étude structurale effectuée par ailleurs ([1]) a levé l'ambiguité en montrant l'absence d'un centre de symétrie. Le groupe de symétrie est donc $Pna2_1$ (C_{2v}^9).

Des affinements successifs utilisant les données du diagramme de diffraction X sur poudre ([2]) nous ont permis de préciser les valeurs des paramètres, soit

$$a = 11{,}024 \pm 0{,}002 \text{ Å},$$
$$b = 5{,}060 \pm 0{,}002 \text{ Å},$$
$$c = 5{,}169 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

Les mesures expérimentales de masse volumique par pyenométrie dans le benzène donnent $\rho_{exp} = 2{,}020 \pm 0{,}005$ g/cm³.

Cette valeur, compte tenu du volume de la maille ($V = 288{,}3$ Å³), conduit à $Z = 4$ et à la masse volumique calculée 2,025 g/cm³.

Le tableau suivant présente les angles de Bragg, distances réticulaires, intensités relatives et indexation, caractéristiques du diagramme de diffraction X sur poudre de ce composé.

L'étude radiocristallographique des phosphites de potassium KH_2PO_3 et d'ammonium $NH_4H_2PO_3$ est en cours. Des études chimiques et par spectroscopie infrarouge de ces sels doivent paraître prochainement.

TABLEAU.

h k l.	$d_{exp.}$	$I_r.$	$\theta_{exp.}$	$\theta_c.$
2 0 0.......	5,5071	12	8,042	8,033
2 0 1.......	3,7697	20	11,790	11,788
2 1 0.......	3,7275	100	11,925	11,926
0 1 1.......	3,6215	90	12,278	12,300
1 1 1.......	3,4357	15	12,955	12,956
2 1 1.......	3,0253	15	14,750	14,760
3 1 0.......	2,9740	20	15,010	15,015
4 0 0.......	2,7575	8	16,220	16,230
0 0 2.......	2,5850	14	17,335	17,340
0 2 0.......	2,5300	18	17,725	17,726
1 2 0.......	2,4648	10	18,212	18,203
4 0 1.......	2,4325	5	18,462	18,466
4 1 0.......	2,4186	1	18,570	18,558
2 0 2.......	2,3386	6	19,230	19,219
2 2 0.......	2,2989	12	19,575	19,573
1 2 1.......	2,2248	7	20,255	20,250
4 1 1.......	2,1917	3	20,575	20,574
2 1 2.......	2,1242	3	21,262	21,265
2 2 1.......	2,1007	4	21,510	21,510
3 1 2.......	1,9504	1	23,260	23,260
3 2 1.......	1,9324	4	23,490	23,488
5 1 1.......	1,8822	2	24,155	24,1541
0 2 2.......	1,8073	2	25,225	25,218
1 2 2.......	1,7842	1,5	25,575	25,579
4 1 2.......	1,7670	4	25,843	25,851
6 0 1.......	1,7326	2	26,395	26,419
6 1 0.......	1,7262	7	26,499	26,489
2 2 2.......	1,7176	7	26,643	26,641
1 3 0.......	1,6670	2	27,519	27,518
5 2 0.......	1,6625	13	27,600	27,608
2 0 3.......	1,6450	2	27,920	27,930
6 1 1.......	1,6382	1	28,045	28,051
0 1 3.......	1,6310	13	28,181	28,182
3 2 2.......	1,6215	1	28,360	28,349
1 1 3.......	1,6137	2	28,512	28,516
0 1 3.......	1,6034	1	28,712	28,712
1 3 1.......	1,5867	9	29,042	29,043
5 2 1.......	1,5825	1	29,125	29,130
2 1 3.......	1,5637	7	29,510	29,506
2 3 1.......	1,5391	2	30,030	30,021
3 3 0.......	1,5321	7	30,180	30,167
7 1 0.......	1,5042	2	30,800	30,814
6 0 2.......	1,4980	1	30,943	30,956
3 1 3.......	1,4905	2	31,115	31,111
6 2 0.......	1,4869	1	31,202	31,207

h k l.	d_{exp}.	I_r.	θ_{exp}.	θ_c.
3 3 1.......	1,4693	1	31,615	31,611
4 0 3.......	1,4611	1	31,813	31,819
7 1 1.......	1,4434	1	32,250	32,242
4 3 0.......	1,4379	1	32,390	32,374
6 1 2.......	1,4355	1	32,450	32,441
6 2 1.......	1,4292	1	32,610	32,625
1 2 3.......	1,4123	2	33,050	33,051
4 1 3.......	1,4038	1	33,277	33,283
5 2 2.......	1,3983	1	33,425	33,435
8 0 0.......	1,3783	2	33,975	33,986
8 0 1.......	1,3316	2	35,340	35,346
3 2 3.......	1,3279	2	35,453	35,457
3 3 2.......	1,3183	1	35,750	35,750
5 3 1.......	1,2966	5	36,443	36,442
7 2 1.......	1,2949	5	36,500	36,520
6 2 2.......	1,2888	1	36,700	36,700
3 2 4.......	1,2770	2	37,787	37,792
4 0 1.......	1,2567	2	37,800	37,802
2 4 0.......	1,2328	1	38,666	38,666
2 1 4.......	1,2210	2	39,112	39,115
6 3 1.......	1,2083	1	39,600	39,614
0 3 3.......	1,2052	1	39,725	39,725
2 4 1.......	1,1994	1	39,956	39,964
1 3 3.......	1,1983	2	40,001	40,009
8 1 2.......	1,1829	1	40,625	40,656
2 3 3.......	1,1788	1	40,797	40,859
3 4 1.......	1,1656	1	41,360	41,379
7 3 0.......	1,1511	1	42,000	42,005
1 2 4.......	1,1443	1	42,306	42,297
4 1 4.......	1,1401	1	42,500	42,510
1 4 2.......	1,1300	2	42,968	42,966
6 2 3.......	1,1257	1	43,175	43,184
6 3 2.......	1,1199	1	43,456	43,462
2 4 2.......	1,1129	1	43,795	43,806

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) PHILIPPOT et LINQVIST, *Étude structurale de* LiH_2PO_3 (*Acta Cryst.*) (à paraître).

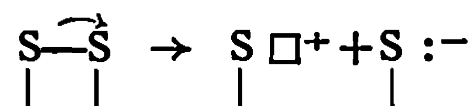
(2) A. NORBERT et M. MAURIN, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 687.

(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractéristiques chimiques et spectroscopiques infrarouges de l'ion perthiocarbonate.* Note (*) de MM. **Serge Pelloux** et **Jacky Roger**, présentée par M. Georges Champetier.

L'ion CS_4^{2-} se transforme quantitativement en CS_3^{2-} sous l'action d'un agent nucléophile, et inversement CS_3^{2-} réagit avec S_8 pour donner CS_4^{2-}. La structure proposée pour rendre compte des propriétés chimiques de l'anion perthiocarbonate permet l'interprétation de son spectre infrarouge et l'attribution de deux fréquences.

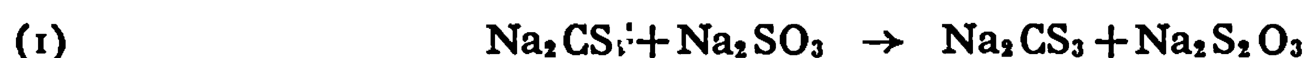
On sait que la caractéristique dominante de la réactivité de la liaison soufre-soufre est son aptitude à se soumettre à une scission hétérolytique au cours d'une réaction avec un agent nucléophile suivant le schéma :



L'agent nucléophile s'unit ensuite au soufre auquel il manque un doublet [1]. Les études cinétiques effectuées avec des produits organiques ou minéraux renfermant une ou plusieurs liaisons S—S amènent à conclure à un mécanisme S_{N2}. Schmidt [2] interprète ainsi la dégradation de composés minéraux renfermant de telles liaisons — soufre S_8, sulfanes, acides sulfanesulfoniques — par les ions sulfites; il conclut à la possibilité de généraliser et de prévoir d'autres réactions du même type, avec divers agents nucléophiles, y compris l'anion NO_2^- pourtant très faiblement nucléophile.

Sur la base de ces connaissances, deux aspects complémentaires ont retenu notre attention en ce qui concerne l'anion CS_4^{2-} [3]; nous avons recherché si les perthiocarbonates se soumettaient au type de dégradation nucléophile caractéristique de la liaison S—S, et inversement, nous avons examiné si l'anion CS_3^{2-} était susceptible de provoquer une dégradation nucléophile de la molécule S_8 en se transformant en CS_4^{2-}.

a. En solution aqueuse, la réaction suivante :



(1) $$Na_2CS_4 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2CS_3 + Na_2S_2O_3$$

s'est avérée totale en présence d'un excès de sulfite. Le trithiocarbonate formé, dont il a été vérifié au préalable qu'il ne réagit pas avec le sulfite, est éliminé en ajoutant un excès de carbonate de cadmium suivant la réaction :



$$Na_2CS_3 + CdCO_3 \rightarrow CdS \downarrow + CS_2 + Na_2CO_3.$$

Si, après filtration, on ajoute du formol pour masquer l'excès de sulfite, il ne reste plus dans le filtrat que les ions thiosulfate qui puissent réagir avec de l'iode. L'iode est effectivement consommée alors en quantité stœchiométrique par rapport aux ions CS_4^{2-} mis en œuvre suivant la réaction (1).

Cette réaction apporte la preuve de l'existence d'une liaison S—S dans l'ion CS_4^{2-} et fournit de plus un moyen de distinction analytique quantitative entre les anions trithio et perthiocarbonates.

b. Si on ajoute à une solution alcoolique de trithiocarbonate de sodium une solution de soufre dans le sulfure de carbone, sans aller jusqu'à la démixtion des liquides, on observe la réaction suivante :

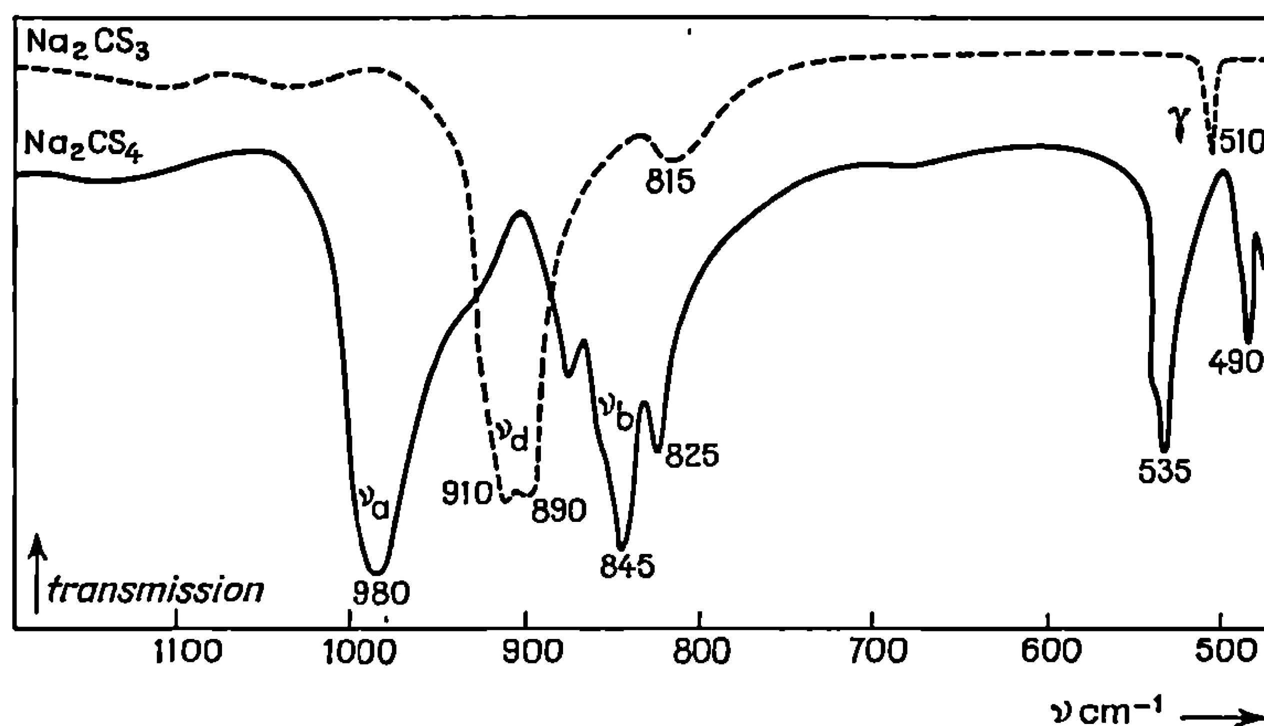


$$CS_3^{2-} + 1/8\, S_8 \rightarrow CS_4^{2-}$$

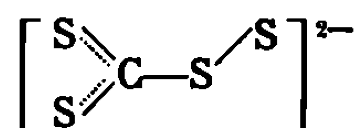
qui est totale après 15 mn d'agitation à 20°C ([4]).

Ce résultat permet d'admettre que l'ion CS_3^{2-} se comporte vis-à-vis du soufre S_8 comme un agent nucléophile et se transforme en perthiocarbonate.

Les deux observations complémentaires, dégradation nucléophile de l'ion CS_4^{2-} avec formation de trithiocarbonate et caractère nucléophile



de l'ion CS_3^{2-} qui réagit sur S_8 pour donner l'ion perthiocarbonate sont en faveur d'une structure du type :

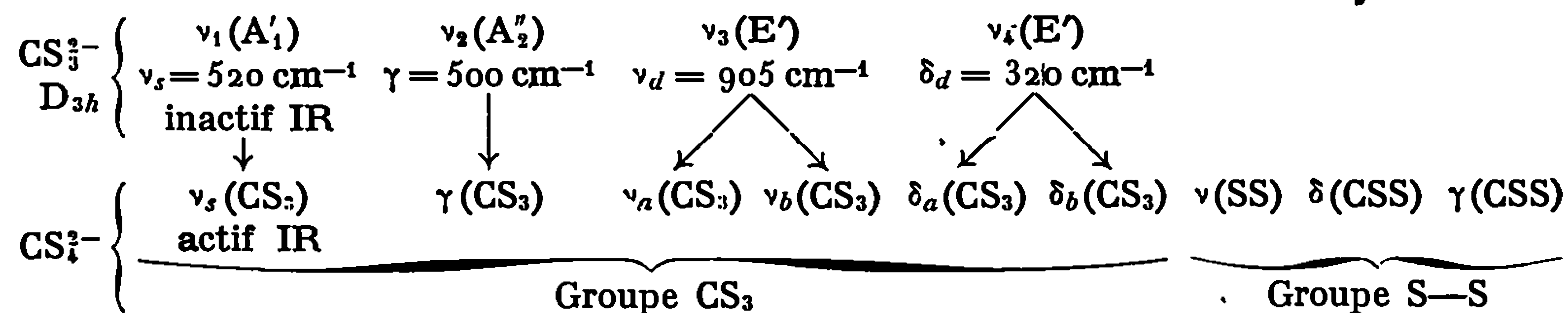


Les conditions permettant la préparation du perthiocarbonate de sodium anhydre, et sa manipulation sans décomposition, sont précisées ailleurs [([3]), ([4])]. Le spectre infrarouge du perthiocarbonate de sodium (*figure*) a été enregistré entre 4 000 et 400 cm^{-1} en utilisant la méthode des disques de KBr. Son interprétation est basée sur les données concernant l'ion CS_3^{2-} et l'ion carbonate plus ou moins complexé.

L'ion libre $(CS_3)^{2-}$ étudié par analogie avec l'ion carbonate ([5]) appartient au groupe ponctuel de symétrie D_{3h}. On sait qu'une diminution de symétrie se traduit par l'apparition de fréquences inactives et un dédoublement des vibrations dégénérées. L'étude de complexes renfermant l'ion carbonate ([6]) montre dans un cas analogue que l'effet d'une liaison chimique sur l'un des trois atomes liés au carbone est très supérieur à l'effet de champ cristallin quant au dédoublement de ν_3.

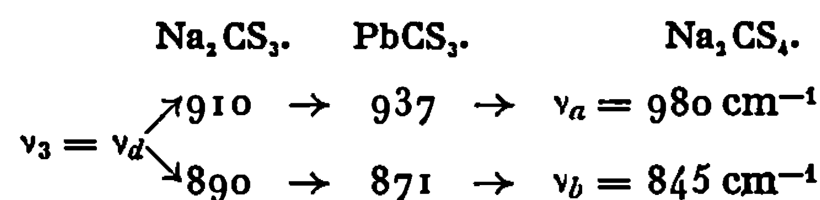
Pour les cinq atomes de l'édifice CS_4^{2-} on doit trouver $15 - 6 = 9$ vibrations. En première approximation, la décomposition en fréquences de

groupes nous permet d'en attribuer six à l'ensemble CS_3, l'atome de soufre supplémentaire étant responsable des trois autres, selon le tableau de corrélation suivant :



L'étude de l'ion carbonate complexé permet de prévoir que $\nu_s(CS_3)$ doit être active en infrarouge et que les vibrations ν_a et ν_b, issues de ν_d doivent être fortement séparées, sans doute d'une valeur très supérieure aux 66 cm^{-1} observés avec $PbCS_3$ (7) et qui correspondent à la plus grande valeur connue du dédoublement produit par effet de champ cristallin sur l'anion CS_3^{2-}.

Le dédoublement de ν_d apparaît effectivement sans ambiguïté sur la figure qui reproduit les spectres des trithio et perthiocarbonates de sodium solides, et il permet d'attribuer les fréquences ν_a et ν_b (séparées de 135 cm^{-1}), selon le tableau suivant :



Les fréquences de $\nu_s(CS_3)$ et $\gamma(CS_3)$ se situent dans la région de 500 cm^{-1}, de même que la vibration ν(S—S); les trois autres vibrations ont des fréquences inférieures à 400 cm^{-1}.

En conclusion, l'interprétation donnée du spectre infrarouge du perthiocarbonate de sodium solide, comprenant l'attribution de deux vibrations ν_a et ν_b issues de $\nu_d(CS_3)$, est compatible avec la structure proposée pour rendre compte des propriétés chimiques de l'anion CS_4^{2-}.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) FOSS, *Ionic scission of the sulfur-sulfur bond*, in KHARASCH, *Organic sulfur compound*, Pergamon Press, 1961.

(2) SCHMIDT, *Sulfurs polymers*, in STONE et GRAHAM, *Inorganic polymers*, Academic Press, 1962.

(3) P. SILBER et S. PELLOUX, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1006.

(4) S. PELLOUX, *Thèse*; *Rev. Chimie minérale*, 7, 1970, p. 133.

(5) KREBS, MÜLLER et coll., *Z. naturforsch.*, 20 *b*, 1965, p. 1017; *Spectroch. Acta*, 22, 1966, p. 1532.

(6) NAKAMOTO, FUJITA et coll., *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 339; *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4904.

(7) PHILIPPOT et MAURIN, *Rev. Chimie minérale*, 6, 1969, p. 901.

(*Laboratoire de Chimie II,*
Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin, 75-Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la famille cristallochimique de la Natrochalcite.*

Note (*) de MM. **Paul-Philippe Cord**, **Pierre Courtine** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont confirmé l'analogie cristallochimique établie dans un précédent travail entre les métallochromates et les métallomolybdates d'alcalins de formule brute idéale $M^{I}M^{II}_{2}M^{VI}_{2}O_{10}H_{3}$ avec $M^{I} = Na^{+}$, K^{+}, NH_{4}^{+}; $M^{II} = Ni^{2+}$, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} et Cd^{2+}, et $M^{VI} = Mo^{6+}$, Cr^{6+}. Cette analogie a été étendue aux métallosulfates et métalloséléniates en comparant les triades [NaCuS] (Natrochalcite), [NaCuSe] à [NaCuCr].

Dans le but de réaliser une nouvelle préparation des chromates anhydres purs du type $M^{II}CrO_{4}$, où M^{II} représente les cations bivalents de la première série de Transition, nous avons publié une étude [1] préalable des métallochromates d'alcalins de formule dualistique : $[M^{I}_{2}O(M^{II}Cr^{VI}O_{4})_{4}$, $3H_{2}O]$ avec $M^{I} = Na^{+}$, K^{+}, NH_{4}^{+}. Pour plus de commodité nous les écrirons dans ce qui suit : $[M^{I}M^{II}M^{VI}]$. Ce premier travail caractérisait les conditions optimales de préparation de ces composés, leur analogie structurale avec les métallomolybdates correspondants, leur solubilité non congruente, leur comportement thermique. Cependant bien des points restent à élucider : la préparation est parfois difficile; la maille cristalline présente un caractère lacunaire; le positionnement des hydrogènes en groupements OH et $H_{2}O$ n'a pas été élucidé; l'analogie des spectres infrarouges avec ceux des chromates et molybdates anhydres n'est qu'apparente.

Pour mieux comprendre ces propriétés nous avons cherché à placer ces phases dans un contexte plus large en substituant non seulement l'ion CrO_{4}^{--} à l'ion MoO_{4}^{--} [(1), (2)] mais aux ions SeO_{4}^{--} et SO_{4}^{--} respectivement. Or, il existe un composé minéral de formule brute $NaCu_{2}S_{2}O_{10}H_{3}$, la Natrochalcite, dont la structure élaborée en 1958 [(3), (4)] révèle une isotypie parfaite avec les métallochromates [(1), (2)]. Ce fait implique la possibilité de substitution de CrO_{4}^{--} par SeO_{4}^{--}. Nous avons pu en effet cristalliser la phase [NaCuSe]. Dès lors, les métallochromates s'inscrivent sur la grille tridimensionnelle de substitution des trois sortes de cations : M^{I} (Na, K, Rb, Cs, NH_{4}), M^{II} (Fe, Ni, Co, Mn, Cu, Zn et Cd) et M^{VI} (S, Se, Cr, Mo). On peut ainsi prévoir l'existence théorique d'une famille cristallochimique réunissant 140 composés. Parmi eux, nous nous proposons de comparer les principales propriétés de [NaCuS] et [NaCuSe] à [NaCuCr].

1. Préparation. — La précipitation qui a lieu à chaud et à pH 3, est obtenue à partir d'un sel soluble du cation M^{II} et d'un sel alcalin du cation M^{VI}. Elle est de caractère irréversible (solubilité non congruente).

Dans le cas de [NaCuCr], sa précipitation exige une forte concentration des réactifs (3 M), du fait de sa grande solubilité. Les stœchiométries théoriques et expérimentales données par les dosages, sont très voisines. La phase est lacunaire comme le montre l'écart entre les densités $d_{th} = 3,58$ et $d_{exp} = 3,44$. Toutes ces propriétés sont semblables à celles de [NaZnCr] ([1]).

2. ÉTUDE STRUCTURALE.

a. — Ces trois phases cristallisent dans le système monoclinique (C 2/*m*, C_{2h}^3). Le tableau I donne les paramètres des mailles élémentaires après raffinement sur 80 plans réticulaires. La comparaison des raies de diffractions X sur poudre des trois composés pris comme exemple sera donnée dans un mémoire ultérieur.

TABLEAU I.

	a (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).	β.
NaCuS....	8,825 ± 0,001	6,183 ± 0,001	7,500 ± 0,001	118°45′ ± 1′
NaCuSe...	9,061 ± 0,002	6,289 ± 0,001	7,672 ± 0,001	118°26′ ± 1′
NaCuCr...	9,119 ± 0,003	6,260 ± 0,002	7,698 ± 0,002	118°31′ ± 1′

Les atomes sont dans les positions suivantes [([2]), ([4])] : 4 M^{VI} en (*i*) *m*; 4 M^{II} en (*e*) $\bar{1}$; 2 M^{I} en (*d*) 2/*m*; 3×4 O en (*i*) *m*; et 8 O en (*j*) 1.

La maille élémentaire est composée de feuillets perpendiculaires à l'axe *c*, constitués de couches octaédriques [$M^{II}O_6$], sur lesquelles se greffent de part et d'autre les tétraèdres [$M^{VI}O_4$] [([2]), ([4])]. Les ions alcalins situés entre deux feuillets consécutifs assurent la cohésion de l'édifice.

Parmi les formulations possibles, la formule [$M^{I}M_2^{II}(M^{VI}O_4)_2OH$, H_2O] avec Z = 2 motifs par maille, imposés par le groupe d'espace, met en évidence un groupement OH encore jamais caractérisé, ni en cristallographie, ni en spectroscopie infrarouge, ni par thermolyse (A. T. G., A. T. D.) qui montre une seule étape de déshydratation. Par contre, la formule dualistique [$M_2^{I}O$, $4(M^{II}M^{VI}O_4)$, $3H_2O$], que nous avions choisie ([1]), ne présente pas cet inconvénient mais implique Z = 1, ce qui est incompatible avec le groupe d'espace. A défaut d'autres informations, nous adopterons pour l'instant la formule brute idéale : [$M^{I}M_2^{II}M_2^{VI}O_{10}H_3$] avec Z = 2.

b. *Vibrations de l'ion* ($M^{VI}O_4$)$^{--}$. — Le tétraèdre possède la symétrie ponctuelle C_s(G. P.). Les vibrations fondamentales du tétraèdre de symétrie C_{2h} se réduisent suivant les représentations irréductibles :

$$\Gamma_{C_{2h}} = 2A_1 + 4E + 12T_2.$$

La décomposition suivant la méthode du groupe facteur (G. F.) en utilisant le tableau des corrélations entre le groupe moléculaire T_d (G. M.) et le groupe facteur C_{2h} permet de prévoir neuf bandes actives en infrarouge et neuf bandes actives en Raman. Le tableau II propose une attribution des neuf bandes infrarouges observées pour la phase [NaCuCr].

TABLEAU II.

G. M. (**).	Type.	G. P.	G. F.	Attribution.	Intensité.	ν_{obs} (cm^{-1}).
ν_3...	(T_2)	A′	B_u	ν_s (*) (Cr—O)	F (***)	965
		A′	B_u	ν_s (Cr—O)	m	940
		A″	A_u	ν_a (Cr—O)	F	870
ν_1...	(A_1)	A′	B_u	ν_s (Cr—O)	F	825
ν_4...	(T_2)	A′	B_u	δ_s (O—Cr—O)	f	410
		A′	B_u	δ_s (O—Cr—O)	f	390
		A″	A_u	δ_a (O—Cr—O)	m	365
ν_2...	(E)	A′	B_u	δ_s (O—Cr—O)	f	340
		A″	A_u	δ_a (O—Cr—O)	f	330

(*) *s* : symétrique; *a* : asymétrique; ν : liaison; δ : déformation d'angle.
(**) Notation de Stammreich et coll. (7).
(***) F : forte; m : moyenne; f : faible.

En conclusion, dans le sens croissant des rayons ioniques M^{VI}, la Natrochalcite peut être considérée comme le chef de file cristallochimique de l'ensemble des composés envisagés. Il est probable que pour des raisons stériques (rapport des rayons ioniques), ou à cause de l'existence de couples « Redox » tels que Fe^{2+}/Cr^{6+}, certaines phases de la famille ne pourront se former. Cependant bon nombre de ces composés ont été cristallisés (1). Certains sont connus comme pigments industriels, tels que [M^IZnCr] et [M^ICdCr]. D'autres comme [KCuS] font l'objet d'études structurales par l'un de nous au laboratoire (8). Les phases [NH_4M^{II}Mo] aboutissent à des molybdates anhydres [(3), (6)] connus en catalyse hétérogène. Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'existence d'autres triades telles que [M^ICdCr] avec $M^I = Rb^+$, Cs^+ et d'autre part les phases [M^IM^{II}Cr] avec $M^I = NH_4$, dont nous publierons prochainement l'étude en vue de la préparation des chromates anhydres du type $M^{II}CrO_4$.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) P. P. CORD, P. COURTINE et G. PANNETIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3846.
(2) H. PEZERAT, *Thèse*, Paris, 1967.
(3) PALACHEC, *Amer. J. Sci.*, 237, 1939, p. 447-455.
(4) I. M. RUMANOVA et G. F. VOLODINA, *Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R.*, 133, 1958, p. 78.
(5) W. H. HARTFORD et K. A. LANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1286.
(6) J. C. DAUMAS, *Thèse*, Paris, 1970, à paraître.
(7) H. STAMMREICH, D. BASSI et O. SALA, *Spectrochim. Acta*, 12, 1958, p. 403.
(8) M. TARDY et J. M. BREGEAULT, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (à paraître).

(Laboratoire de Cinétique chimique
de la Faculté des Sciences de Paris,
E. R. A. au C. N. R. S. n° 24,
1, rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Fluorures ternaires de gallium et de plomb.* Note (*)

de MM. **Jean Chassaing** et **Alfred Erb**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude dans l'état solide et par analyse thermique différentielle du système GaF_3-PbF_2 permet de caractériser une solution solide limitée de GaF_3 dans PbF_2, et trois composés : $Pb_9Ga_2F_{24}$, $Pb_3(GaF_6)_2$: quadratique, $a = 14{,}26$ Å, $c = 7{,}39_5$ Å, à fusion congruente, F = 626°C, et $PbGaF_5$ quadratique $a = 14{,}42$ Å, $c = 7{,}30$ Å.

Nous avons étudié le système GaF_3-PbF_2 par réaction dans l'état solide, et tracé le diagramme d'équilibre liquide-solide par analyse thermique différentielle en utilisant les courbes obtenues à l'échauffement pour une chauffe de 60, 120 et 300°C par heure. Les mixtes sont préalablement recuits, en creuset de platine et sous argon sec, pendant 48 h. au minimum.

$PbF_2\beta$, variété stable au-dessus de 350°C, est cubique type fluorine, comme tel il donne des solutions solides plus ou moins étendues avec des fluorures MF_3. Il y a deux modes de substitution du cation bivalent par le cation trivalent :

— Insertion d'anions F^- dans les sites vacants cubiques de la maille fluorine :



$$M^{2+} + \square \rightarrow M^{3+} + F^-,$$

ce type de solution solide : $(M^{II}_{(1-x)}, M^{III}_x)\,F_{2+x}$ a été obtenu par J. A. A. Ketelaar et P. H. J. Willems [1] pour SrF_2-LaF_3 et, pour les mixtes CeF_3-MF_2 (M = Ca, Sr, Ba) par J. P. Besse et M. Capestan [2]; ces derniers ont mis en évidence dans le cas de PbF_2-CeF_3 un second mode de substitution;

— formation de lacunes cationiques :



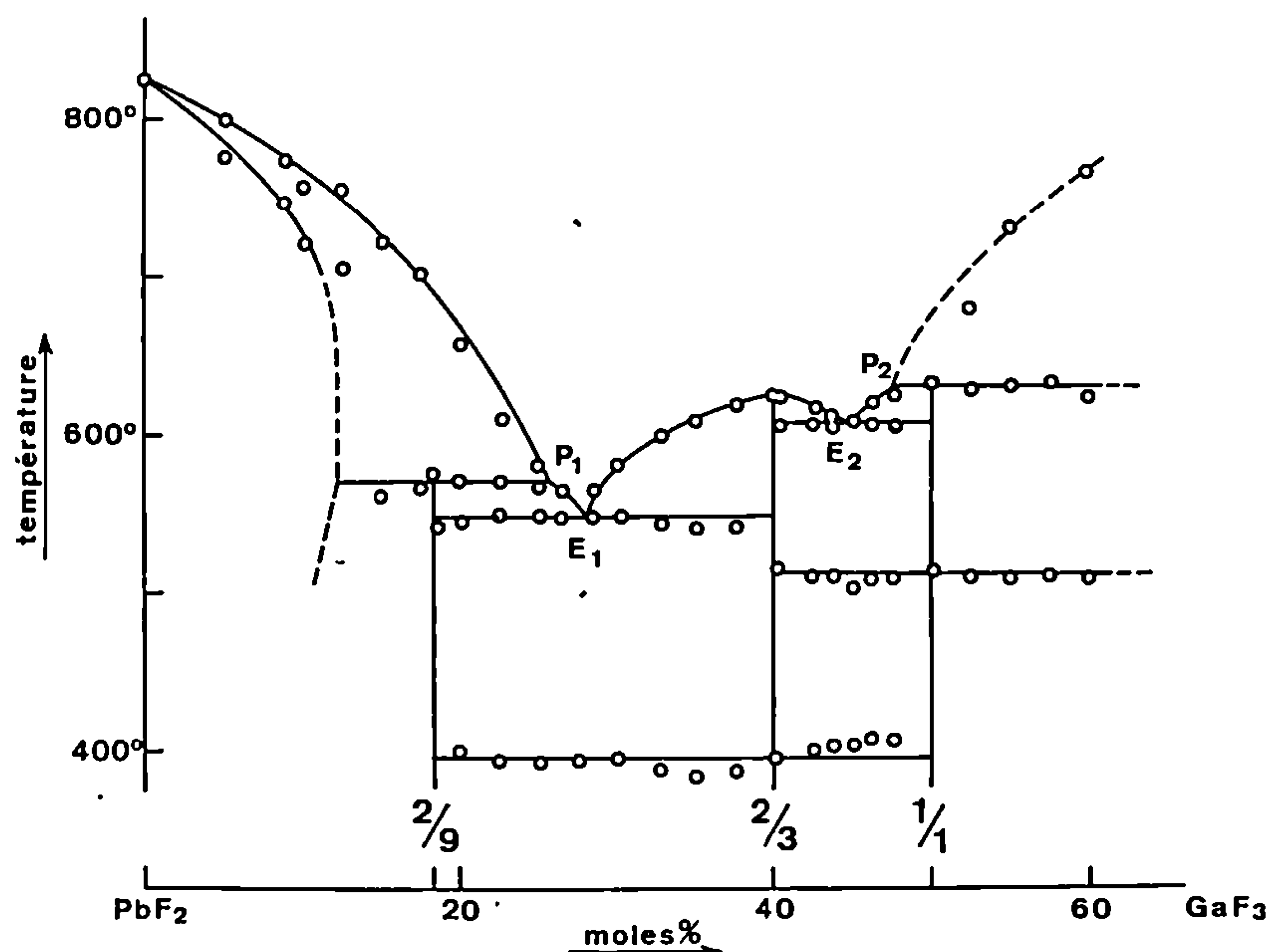
$$3\,Pb^{++} \rightarrow 2\,Ce^{+++} + \square.$$

La solution solide cubique de GaF_3 dans PbF_2 est du premier type; en effet la densité, mesurée à 24°C dans le xylène, pour la fraction molaire $x = 0{,}07$: $d = 7{,}72$ et $x = 0{,}11$: $d = 7{,}62$ est en accord avec les valeurs calculées pour une solution solide à anions interstitiels : 7,645 et 7, 547, contre 7,397 et 7,153 respectivement dans le cas d'une solution solide à lacunes cationiques; d'où l'écriture : $(Pb_{1-x}, Ga_x)\,F_{2+x}$, $0 \leqq x \leqq 0{,}11$, le paramètre a variant entre ces limites de 5,939 à 5,893 Å.

Nous avons observé pour $0{,}07 < x \leqq 0{,}11$ et pour des recuits effectués à $t < 560$°C un dédoublement de toutes les raies de la solution solide

cubique, ce qui semble correspondre à une distorsion de la maille; la solution solide ordonnée ainsi manifestée peut s'indexer dans le système orthorhombique avec $a = 4{,}17_2$ Å, $b = 4{,}20_5$ Å et $c = 5{,}90_8$ Å $\sim a\sqrt{2}$

— Le composé $Pb_9Ga_2F_{24}$, difficile à obtenir exempt de $Pb_3(GaF_6)_2$, donne une réaction péritectique à 571°C. Des phases analogues $Ba_9Al_2F_{24}$, et $Pb_9Al_2F_{24}$ ont été mises en évidence par J. Ravez [(3), (4)], mais le spectre de poudre de $Pb_9Ga_2F_{24}$ présente plutôt des analogies avec celui de Pb_4CrF_{11} obtenu par A. de Kozak (5).



— $Pb_3(GaF_6)_2$ est quadratique, $a = 14{,}26$ Å, $c = 7{,}39_5$ Å, avec six motifs par maille : $d = 6{,}67$, ainsi que $PbGaF_5$, $a = 14{,}42$ Å, $c = 7{,}30$ Å, pour lequel la densité $d = 6{,}45$ impose 16 motifs par maille.

Ces deux composés sont isotypes, mais ne forment pas de cristaux mixtes. Une seule règle d'existence est relevée sur leur spectre : $h + k + l = 2n$, ce qui correspond à huit groupes d'espace. $Pb_3(GaF_6)_2$ et $PbGaF_5$ sont isotypes respectivement de $Ba_3(FeF_6)_2$ et $BaFeF_5$, préparés et étudiés par J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller (6). La structure de $BaFeF_5$ a été déterminée par R. von der Mühll, J. Galy et S. Andersson (7), ce qui a permis à ces auteurs de ne retenir qu'un seul groupe spatial pour les deux composés : C_4^5.

$Pb_3(GaF_6)_2$ est à fusion congruente : F 626 ± 5°C, tandis que $PbGaF_5$ se décompose par réaction péritectique à 630°C, en donnant GaF_3 cristallisé.

Le tableau I rassemble les principales données du diagramme d'équilibre liquide-solide (*fig.*), le tableau II les distances interréticulaires de $Pb_9Ga_2F_{24}$.

TABLEAU I.

GaF_3 (moles %).	$t^o \pm 5^oC$.	
0	F 824°	PbF_2
18,2	571 (déc.)	$Pb_9Ga_2F_{24}$
25,5	571	Péritectique P_1
27,7	550	Eutectique E_1
40	F 626	$Pb_3(GaF_6)_2$
44,5	608	Eutectique E_2
47-48	630	Péritectique P_2
50	630 (déc.)	$PbGaF_5$

Le palier d'invariance obtenu à 395 ± 10^oC pour $Pb_3(GaF_6)_2$, et à 510 ± 3^oC pour $PbGaF_5$ ne peut correspondre qu'à une transformation polymorphique réversible de chacun d'eux. Cependant, l'analyse radiocristallographique effectuée au-dessus de la température de transformation de chaque composé, n'a pas permis, par suite de l'oxydation trop rapide des poudres, d'obtenir le spectre « haute température ».

TABLEAU II : $Pb_9Ga_2F_{24}$.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
12,05	m	3,110	F	1,989	m
6,02	f	3,001	F	1,978	m
4,82	m	2,675	f	1,840	m
4,64	f	2,655	m	1,824	m
4,30	f	2,624	m	1,792	F
4,24	f	2,171	m	1,755	m
4,04	m	2,161	F	1,741	m
3,873	f	2,054	m	1,697	m
3,344	TF	2,011	m	1,671	m
3,142	F				

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) J. A. A. KETELAAR et P. J. H. WILLEMS, *Rec. Trav. Chim.*, 56, 1937, p. 29.
(2) J. P. BESSE et M. CAPESTAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1341.
(3) J. RAVEZ, *Bull. Soc. chim. Fr.* 5, 1969, p. 1583.
(4) J. RAVEZ et D. DUMORA, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 331.
(5) A. DE KOZAK, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2184.
(6) J. RAVEZ, J. VIOLLET, R. DE PAPE et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1325.
(7) R. VON DER MÜHL, J. GALY et S. ANDERSSON, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 569.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline du métavanadate de calcium* CaV_2O_6. Note (*) de MM. **Guy Perez, Bernard Frit, Jean-Claude Bouloux** et **Jean Galy**, présentée par M. Henri Moureu.

CaV_2O_6 cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres a = 10,060 Å, b = 3,673 Å, c = 7,038 Å et β = 104°,8. Le groupe spatial est C 2/*m*. Sa structure, originale, est caractérisée par des chaînes doubles de bipyramides à base triangulaire de formule $(V_2O_6)_n^{2n-}$ parallèles à l'axe O*y* et liées entre elles par l'intermédiaire d'arêtes communes. Les chaînes sont isolées les unes des autres et entourées par des atomes de calcium. Le facteur de rehabilité est R = 0,081.

La fusion à 700°C suivie d'un refroidissement lent d'une poudre de métavanadate de calcium CaV_2O_6 a permis d'obtenir un monocristal en vue d'une détermination structurale ([1]). Le cristal utilisé est une aiguille très fine de couleur jaune. L'étude radiocristallographique a été effectuée à l'aide du rayonnement Cu K_α. Un diagramme de cristal tournant réalisé selon l'axe O*y* a permis de déterminer le paramètre *b*.

Les strates *h0l*, *h1l* et *h2l* ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration.

Les paramètres de la maille ont été précisés par indexation du spectre de poudre et affinés par une méthode de moindres carrés : $a = 10,060 \pm 0,002$ Å, $b = 3,673 \pm 0,001$ Å, $c = 7,038 \pm 0,002$ Å, $\beta = 104°,8 \pm 0,1$.

La densité expérimentale $d = 3,20 \pm 0,02$ implique deux motifs CaV_2O_6 par maille, elle est en accord avec la densité calculée ($d_x = 3,15$). La règle d'extinction relevée sur les diagrammes de Weissenberg (hkl, $h + k = 2n$) conduit aux groupes spatiaux C 2, C*m* ou C 2/*m*. Les intensités ont été corrigées par le facteur de Lorentz-polarisation. Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *Tables internationales* ([2]).

La déconvolution de la fonction de Patterson a permis d'élaborer une hypothèse structurale inédite. Celle-ci a été ensuite affinée sur « I. B. M. » 1130 (programme M. Saux et J. Galy). Le groupe spatial retenu est C 2/*m*.

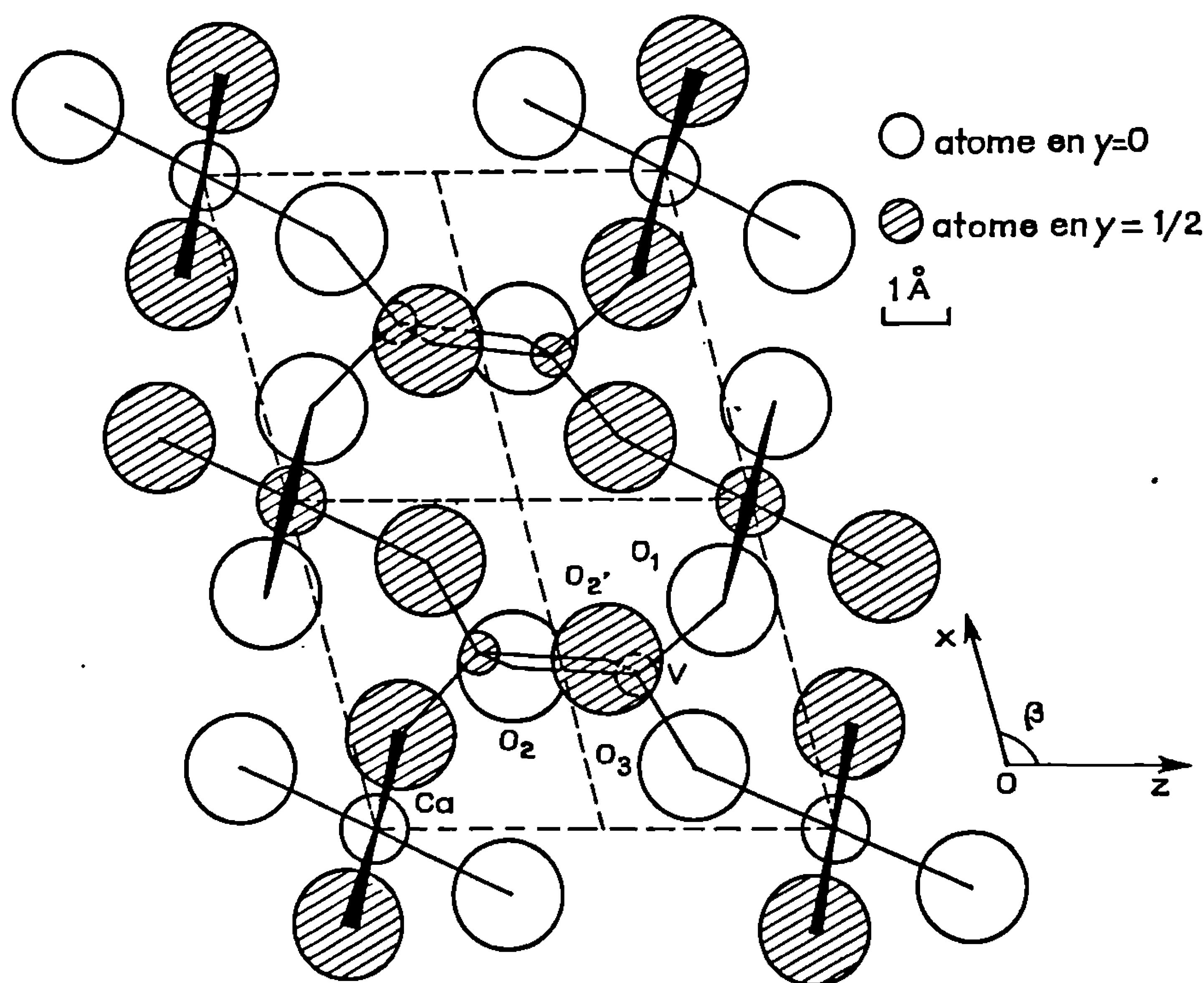
Le facteur de reliabilité final est R = 0,081. Les coordonnées réduites des atomes sont groupées au tableau.

TABLEAU.

Atomes.	*x*.	*y*.	*z*.	B (Å²).	Positions.
V......	0,2342	0	0,6691	0,57	4 (*i*)
O_1.....	0,3566	0	0,8818	2,09	4 (*i*)
O_2.....	0,2465	0	0,3934	1,93	4 (*i*)
O_3.....	0,0874	0	0,7219	1,69	4 (*i*)
Ca.....	0	0	0	1,60	2 (*a*)

La projection du réseau de CaV_2O_6 sur le plan *x*O*z* est donnée sur la figure. Le vanadium possède la coordinence 5. Il se trouve à l'intérieur de bipyramides à base triangulaire aux sommets desquelles se placent les

atomes d'oxygène. Les cinq distances V—O s'étagent entre 1,61 et 1,97 Å. Ces bipyramides, liées entre elles par l'intermédiaire de l'arête $O_2O_{2'}$, constituent des chaînes doubles qui se développent parallèlement à l'axe O*y*. Ces chaînes sont isolées les unes des autres et entourées par les atomes de calcium.



Projection de la structure de CaV_2O_6 sur le plan (010) (groupe spatial C 2/*m*).

Le calcium est au centre d'un octaèdre quasi régulier. Les quatre distances Ca—O du plan médian sont égales à 2,35 Å, les deux autres à 2,34 Å. Les six liaisons Ca—O sont pratiquement égales à la somme des rayons ioniques $r_{Ca^{2+}} + r_{O^{2-}} = 2{,}39$ Å [$r_{Ca^{2+}} = 0{,}99$ Å; $r_{O^{2-}} = 1{,}40$ (3)].

CaV_2O_6 est probablement la structure type du métavanadate de cadmium de basse température $CdV_2O_6\alpha$. Nos travaux se poursuivent pour expliquer le phénomène de contraction qui apparaît lors de la transformation allotropique $CdV_2O_6\alpha \rightarrow CdV_2O_6\beta$ (4).

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) J. C. Bouloux, *Thèse de 3e cycle*, Université de Bordeaux, 24 avril 1968.
(2) *Tables internationales*, Kynoch Press, III, 1962.
(3) F. H. Ahrens, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.
(4) J. C. Bouloux et J. Galy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 736.

(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S.*, 351, *cours de la Libération*, 33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation du prényl carbazole sur les carbones α et γ. Le prényl carbazole comme agent d'alcoylation.* Note (*) de MM. **Marc Julia**, **François Le Goffic** et **Leal de Matos**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le N-prényl carbazole est alcoylé par le chlorure de prényle, ou mieux par le prényl carbazole en α et γ. Le dihydro N-prényl carbazole est prénylé en —1.

L'alcoylation du N-prényl indole se produit en partie en position 3 de l'indole ([1]). Pour l'inciter à se diriger sur le groupement porté par l'hétéroatome, on a utilisé le prényl carbazole (1) au lieu du prényl indole, F 88-89° (90%).

Le produit (1) aisément accessible à partir du carbazole et du chlorure de prényle (chloro-1 méthyl-3 butène-2) (R. M. N., protons H_1 et H_8 à $7{,}2.10^{-6}$; protons H_4 et H_5 à $8{,}1.10^{-6}$ ([2]), est anionisé par le complexe butyl lithium diazabicyclo (2, 2, 2) octane (DABCO) ou butyl lithium tétraméthyléthylène diamine (TMEDA) ([3]), puis soumis à l'action du chlorure de prényle. On isole ainsi par chromatographie sur couches épaisses trois nouvelles substances : (2) huileux (20%); (3) F 62° (3%) et du carbazole (15%) à côté du produit de départ.

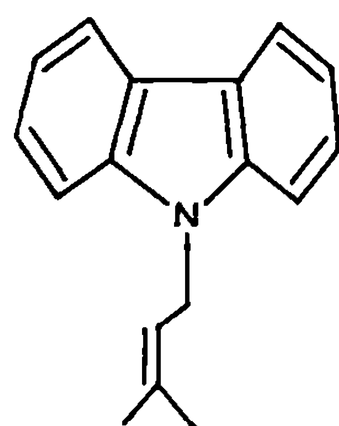
La structure de (2) est déterminée en particulier par sa dégradation dans le méthanol sulfurique en présence de dinitro-2.4 phénylhydrazine. On isole ainsi une dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 88-90°, identique en tous points à un échantillon authentique de dinitro-2.4 phénylhydrazone du triméthyl-3. 3. 6 heptène-5 al-1 (4), F 88-90° [([4]), ([5])]. La structure de (3) est établie à l'aide de ses différents spectres (infrarouge, ultraviolet, R. M. N, masse).

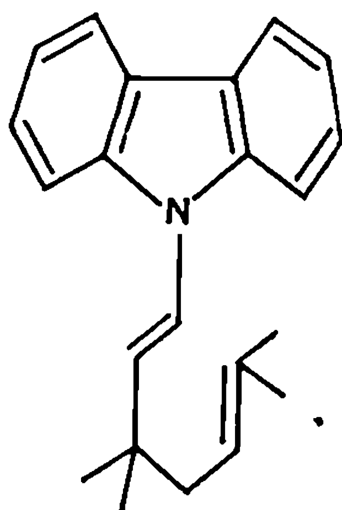
Son hydrogénolyse en carbazole et en diméthyl-2.7 octadiène-2.6 (5) a échoué.

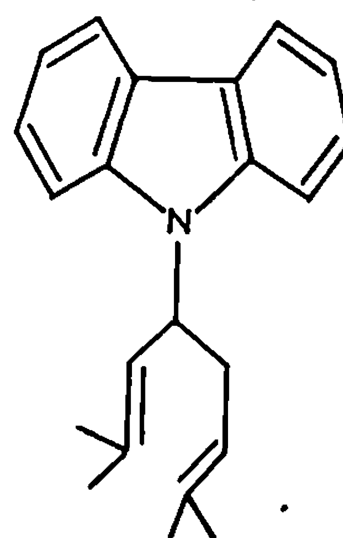
Un essai d'hydrogénolyse du prényl carbazole lui-même par le lithium dans le tétrahydrofuranne ([6]) redonne le produit de départ; par contre, son traitement par des métaux alcalins (Li, Na) ([3]) dans l'ammoniac conduit quantitativement au dihydro-1.4 prényl-9 carbazole (F 67-68°) ([7]) que l'on alcoyle par le chlorure de prényle en utilisant comme base l'amidure de sodium et l'ammoniac comme solvant. On isole ainsi 70 % de diprényl-1.9 dihydro-1.4 carbazole (6) que l'on aromatise par le bioxyde de manganèse dans le chlorure de méthylène. On obtient ainsi le diprényl-1.9 carbazole (7), F 65-66° (80 %) dont la structure est prouvée en particulier

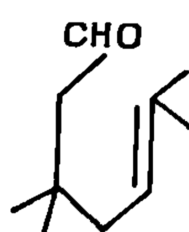
par la disparition d'un proton dans le spectre de R. M. N. à $7,2.10^{-6}$, le signal des protons H_4 et H_5 étant conservé [2].

La grande quantité de carbazole isolé du milieu réactionnel lors de l'alcoylation de (1) a conduit à rechercher l'origine de celui-ci. (1) a donc été

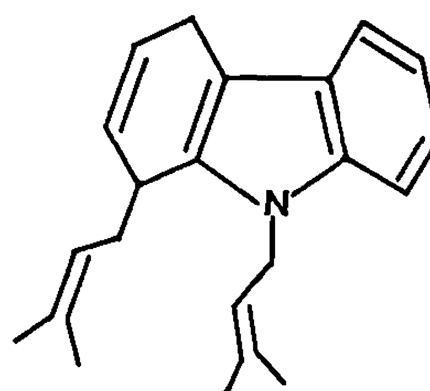


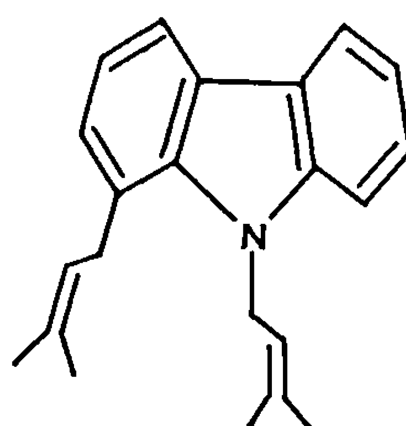












soumis à l'action du complexe butyl lithium DABCO ou butyl lithium TMEDA, puis le milieu réactionnel est hydrolysé et extrait. Dans les conditions optimales (0,01 mole de 1) [0,005 mole de BuLi (DABCO)] le produit (1) est complètement transformé en carbazole (50%), en énamine (2) 40% et en (3) 10%, ce qui montre que le prényl carbazole se comporte comme un agent de prénylation extrêmement puissant (100 % de rendement réel).

Tous les produits nouveaux mentionnés ci-dessus ont des analyses quantitatives convenables et des valeurs spectrales (ultraviolet, infrarouge, R. M. N., masse) en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) M. Julia, F. Le Goffic et A. Delamette, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 838.

(2) R. E. Moore et H. Rapoport, *J. Org. Chem.*, 1967, p. 3335.

(3) B. S. Joshi, V. N. Kamat, A. K. Saksema et T. R. Govindachatri, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4019; J. F. Biellman et J. B. Ducep, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3707.

(4) Y. Gaoni et E. Wenkert, *J. Org. Chem.*, 1966, p. 3809.

(5) Le Docteur Gaoni a bien voulu envoyer aux auteurs un échantillon de dinitro-2.4 phénylhydrazone de (4).

(6) H. Gilman et J. J. Dietrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 380.

(7) B. Robinson, *Chem. Rev.*, 1969, p. 785.

(*Institut Pasteur,*
Service de Chimie thérapeutique,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75-*Paris*, 15e.)

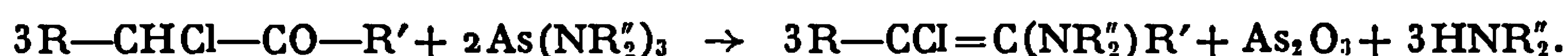
CHIMIE ORGANIQUE. — *Énamines β-chlorées et β-bromées : Préparation à partir d'aldéhydes et de cétones α-halogénés.* Note (*) de M. PIERRE DUHAMEL, Mme LUCETTE DUHAMEL et M. JEAN-MARIE POIRIER, présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons onze énamines β-chlorées et β-bromées obtenues par action de trisdialkylaminoarsines sur les aldéhydes et cétones α-halogénés. Une gemdiamine α-chlorée a été caractérisée. Ces composés sont peu stables.

Par action des amines secondaires sur les aldéhydes α-chlorés et α-bromés, nous avons caractérisé différents produits aminés : α-aminoaldéhydes, α-aminocétones, triamines-1.1.2, ène-1 diamines-1.2 [(1) à (4)]. Afin d'approfondir cette étude, nous avons cherché à préparer des énamines β-chlorées ou bromées dont la formation intermédiaire peut être envisagée. Des β-fluoroénamines avaient été isolées à partir des aldéhydes α-fluorés (5).

Des énamines β-chlorées ou bromées avaient été préparées à partir d'énamines [(6), (7)], d'esters α-halogénés β-acétyléniques (8) ou d'amides α-chlorés [(9), (10), (11)]. La parution récente d'un ouvrage où plusieurs termes sont mentionnés (12) nous a incités à décrire nos résultats.

Nous avons isolé des β-haloénamines par action des trisdialkylaminoarsines (13) sur les aldéhydes α-chlorés et bromés (R' = H, termes 1 à 10 du tableau) et sur une cétone α-chlorée (R ≠ H, terme 11).



$$3R—CHCl—CO—R' + 2As(NR''_2)_3 \rightarrow 3R—CCl{=}C(NR''_2)R' + As_2O_3 + 3HNR''_2.$$

Ces réactifs ont déjà été utilisés pour la synthèse d'énamines [(14), (15)]. Les aldéhydes halogénés encombrés (R = *t*Bu et *t*Bu—CH_2) ont été préparés au laboratoire [(16), (17)].

Les haloénamines ont été identifiées par leurs propriétés spectrales ainsi que par les microanalyses qui sont en accord avec les formules brutes. En infrarouge, la double liaison des termes aliphatiques est caractérisée par une absorption entre 1650 et 1665 cm^{-1}. En R. M. N., le proton vinylique est un singulet situé entre 5,70 et $6{,}00.10^{-6}$; les spectres ne permettent de déceler qu'un seul isomère géométrique.

Par rapport aux ènediamines correspondantes (X = NR''_2), on remarque une augmentation des fréquences infrarouges pouvant atteindre 20 cm^{-1}, et un déplacement en R. M. N. de 0,7 à $1{,}2.10^{-6}$ vers les champs faibles.

L'ozonolyse et l'hydrolyse des termes 3, 6 et 11, ont confirmé les structures : les aldéhydes ou cétones α-halogénés initiaux ont été régénérés par hydrolyse; des formylamines et des acides ont été caractérisés après ozonolyse.

TABLEAU. — *β-haloénamines* : $R—CX=C(NR''_2)R'$.

	R.	R'.	NR''_2.	X.	É (°C/mm Hg).	Pureté % (*).	Rdt %.	Infra-rouge. (**) $\nu_{C=C}$ (cm⁻¹).	R. M. N. (***). R. α.	R. β,γ	R'.	NR''_2. α.	NR''_2. β,γ
1...	C_2H_5	H	N⟨ ⟩	Cl	68/0,6	90	35	1665	2,25 q	1,10 t	5,78 s	3,00 m	1,55 m
2...	n C_5H_{11}	H	$N(CH_3)_2$	Cl	54/0,4	>95	15	1660	0,80 (2 m)	à 1,50	5,72 s	2,65 s	–
3...	tBu	H	$N(CH_3)_2$	Cl	28/0,7	>95	78	1655	1,18 s	–	5,81 s	2,65 s	–
4...	tBu	H	$N(C_2H_5)_2$	Cl	38/0,6	97	62	1655	1,18 s	–	5,75 s	2,98 q	1,02 t
5...	tBu	H	N⟨ ⟩	Cl	72/0,3	>95	70	1655	1,18 s	–	5,88 s	2,9 m	1,5 m
6...	tBu	H	N⟨ ⟩O	Cl	73/0,25	>95	68	1650	1,16 s	–	5,83 s	3,0 m	3,80 m
7...	$tBuCH_2$	H	N⟨ ⟩	Cl	83/0,35	90	15	1660	2,12 s	0,91 s	5,70 s	2,95 m	1,55 m
8...	tBu	H	$N(CH_3)_2$	Br	35/0,4	>95	56	1650	1,18 s	–	6,01 s	2,65 s	–
9...	tBu	H	N⟨ ⟩	Br	73/0,45	>95	70	1655	1,16 s	–	5,93 s	2,90 m	1,50 m
10...	tBu	H	N⟨ ⟩O	Br	98/0,7	>95	61	1655	1,18 s	–	6,00 s	3,0 m	3,80 m
11...	H	C_6H_5	$N(CH_3)_2$	Cl	70/0,7	>95	53	–	5,15 s	–	7,32 s	2,50 s	–

(*) Chromatographie en phase gazeuse, « Aerograph » 705; Colonne : silicone SE 30 sur Chrom W (130 à 200°).

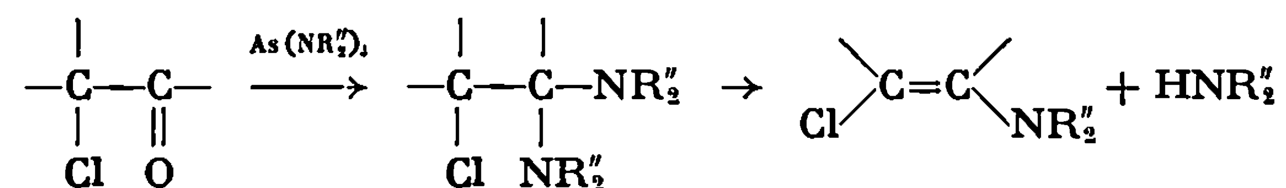
(**) Infracord 237, « Perkin-Elmer ».

(***) « Varian » A 60; Solvant $CDCl_3$; réf. interne : TMS; s : singulet; t : triplet; q : quadruplet; m : massif; N⟨ ⟩γ (α, β).

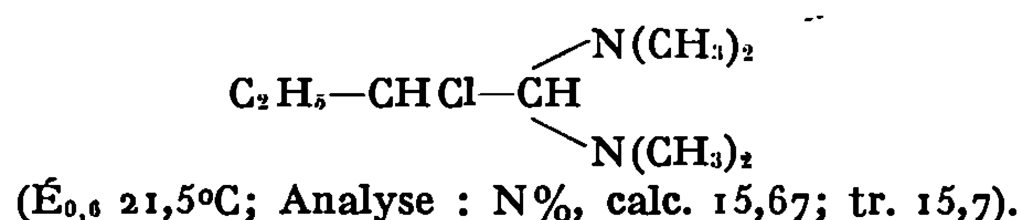
Les haloénamines décrites sont très instables et craignent l'humidité et la chaleur. Les termes bromés sont plus fragiles que leurs homologues chlorés. Les énamines les plus stables, 3, 4, 5, 6, présentent des signes de décomposition après plusieurs jours à — 30°C. 11 est particulièrement hydrolysable : des traces d'humidité provoquent la précipitation immédiate de chlorure de phénacyle. Leur durée de conservation peut être portée à plusieurs semaines par cristallisation de leur solution benzénique à — 30°C.

Malgré leur fragilité, ces termes ont pu être isolés avec un degré de pureté supérieur en général à 95 %. Les impuretés principales sont l'amine et le dérivé carbonylé initial.

La formation des β-haloénamines fait vraisemblablement intervenir une gemdiamine α-chlorée intermédiaire :



Dans la plupart des cas, le spectre infrarouge du produit brut avant distillation et après élimination des solvants sous 0,1 mm est différent de celui de l'énamine halogénée et ne présente qu'une absorption peu intense à 1660 cm^{-1}. De plus, on observe toujours au cours de la distillation un dégagement d'amine qui se condense dans le piège. Enfin, la diamine α-chlorée suivante a été isolée par distillation, souillée, toutefois,



(É$_{0,6}$ 21,5°C; Analyse : N %, calc. 15,67; tr. 15,7).

d'environ 5 % d'énamine halogénée décelée par infrarouge et R. M. N. Son spectre de R. M. N. réalisé sans solvant présente un octet centré vers 4.10^{-6} caractéristique du proton >CHCl. En chromatographie gazeuse, elle subit une décomposition thermique en deux produits : amine et énamine halogénée. L'énamine chlorée correspondante n'a pas été isolée avec une pureté satisfaisante.

L'étude des propriétés chimiques est en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Diméthylamino*-1 *chloro*-2 *diméthyl*-3.3 *butène*-1 (3) : A 13,45 g de chloro-2 diméthyl-3.3 butanal (0,1 M), dans 100 cm^3 d'éther anhydre, on ajoute lentement sous vive agitation, et à 15°C, 13,8 g de $As(NMe_2)_3$ (0,066 M) préparé selon [13], dans 60 cm^3 d'éther anhydre. On maintient l'agitation pendant 15 mn, et laisse reposer à — 30°C

pendant 18 h. On filtre As_2O_3 (Rdt 100 %; 6,5 g), puis évapore l'éther à froid, et distille rapidement sous le vide de la pompe à palettes.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) A. KIRRMANN, L. DUHAMEL et P. DUHAMEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1732.
(2) A. KIRRMANN, P. DUHAMEL et L. DUHAMEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1091.
(3) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL, H. MALANDAIN et D. LEFÈVRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4642.
(4) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL, J. L. KLEIN et A. JARRY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3883.
(5) E. ELKIK et H. ASSADI FAR, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 945.
(6) L. PAUL, E. SCHUSTER et G. HILGETAG, *Chem. Ber.*, 1967, p. 1087.
(7) S. J. HUARY et M. V. LESSARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2432.
(8) M. VERNY et R. VESSIÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2508.
(9) A. J. SPEZIALE et R. C. FREEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 903.
(10) A. J. SPEZIALE et L. R. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1868.
(11) H. WEINGARTEN et W. A. WHITE, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 4041.
(12) H. G. VIEHE, *Chemistry of acetylenes*, M. DEKKER, New-York, 1969, p. 880.
(13) K. MÖDRITZER, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 2637.
(14) H. V. HIRSCH, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1289.
(15) W. A. WHITE et H. WEINGARTEN, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 213.
(16) P. DUHAMEL, L. DUHAMEL et J. GRALAK, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1658.
(17) A. JARRY, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Rouen, 1969.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Rouen*
et *Laboratoire de Chimie organique de l'Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen,*
76-*Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermogravimétrique de composés d'insertion ternaires graphite de Madagascar-métaux alcalins-diméthoxyéthane.* Note (*) de MM. **Co-Minh-Duc**, **Michel Prost**, **Michel Rose** et **Jean Pierre Pascault**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse thermogravimétrique (A. T. G.) des composés d'insertion préparés dans le diméthoxyéthane (DME) par la méthode de Stein, Poulenard, Bonnetain et Gole [([1]), ([2])] permet de déterminer avec précision les teneurs en DME. Cette technique met également en évidence, pour chaque composé, au moins deux degrés de solvatation, de stabilités thermiques différentes, au cours de la décomposition.

Les analyses chimique, chromatographique et la spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) montrent que l'on obtient des composés ternaires graphite-métal alcalin-DME retenant des traces de naphtalène ([3]). La pyrolyse de ces composés, à 400°C sous vide dynamique (10^{-5} Torr) suivie de l'analyse chromatographique, conduit à déterminer, pour chacun d'entre eux, une teneur approximative en DME.

L'utilisation de la thermogravimétrie permet de préciser cette teneur et de suivre l'évolution thermique de la décomposition par perte du solvant. Les différentes A. T. G. ont été réalisées dans des conditions expérimentales identiques à celles de l'étude des insertions graphite-métal alcalin-THF ([4]). L'ensemble des résultats se trouve résumé ci-après :

1° Le séchage isotherme (20°C; vide dynamique : 10^{-3} Torr) à poids constant, montre qu'il existe, en quantité importante, pour tous les graphites insérés du DME faiblement lié, soit 0,4 à 1,6 mole par atome de métal (tableau I).

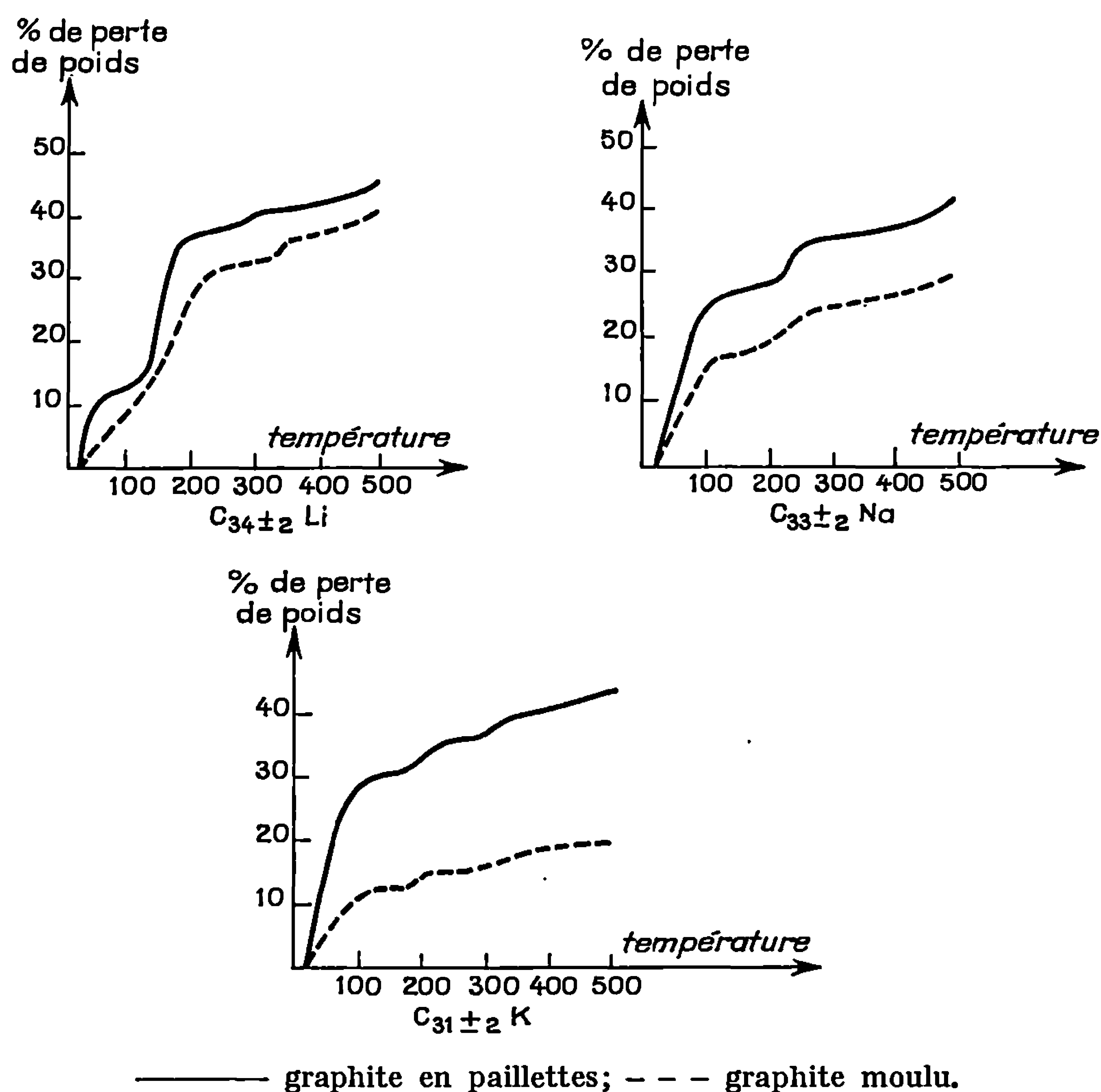
TABLEAU I.

Perte par séchage à 20°C des différents graphite-métal-DME.

	Graphite.					
	Paillettes.			Moulu.		
Métal.....	Li.	Na.	K.	Li.	Na.	K.
Temps (h)............	4 1/2	10	10	7	16	7
Perte (% poids).......	10,0	10,2	21,0	5,8	19,4	19,3
Perte (mole DME/atome de Métal)....	0,42	0,40	1,00	0,46	1,60	0,91

2° La décomposition en température linéairement croissante (20 à 500°C; 2°C/mn; vide dynamique : 0,5 Torr) conduit aux thermogrammes représentés en figure 1, tandis que le tableau II rend compte des pertes maximales observées.

Pour les graphites en paillettes, la perte totale correspond à une teneur initiale en DME de l'ordre de 40 % quel que soit l'alcalin inséré. Par contre,



——— graphite en paillettes; – – – graphite moulu.

les graphites broyés (granulométrie comprise entre 0,08 et 0,2 mm) retiennent du DME en quantité plus faible, soit environ 30 % seulement. L'influence du broyage se traduit simultanément par une augmentation du taux d'insertion et une diminution de la teneur en DME ([3]). On est donc conduit à penser qu'une partie du solvant est retenue en inclusion, celle-ci étant facilitée dans le cas de paillettes de grandes dimensions.

3° D'une manière générale, on constate enfin que malgré des granulométries différentes pour les solides initiaux, l'aspect qualitatif des thermogrammes se conserve : chacun d'eux compte au moins deux paliers, peut-être trois dans le cas du graphite-potassium. Ces paliers correspondent

TABLEAU II.

Graphite.								
Paillettes.					Moulu.			
		Mesuré par A. T. G.		Mesuré par pyrolyse et chromatographie.			Mesuré par A. T. G.	
Formule du composé binaire.	Température. (°C).	% de perte en poids.	Nombre de moles de DME par atome de métal.	Nombre de moles de DME par atome de métal.	Formule binaire.	T (°C).	% en poids.	Nombre de moles de DME/atome de métal.
$C_{34\pm2}Li$	400	42,5	3,40	3,30	$C_{32\pm2}Li$	400	37	2,70
$C_{33\pm2}Na$	400	39,5	2,92	2,70	$C_{29\pm2}Na$	400	28,5	1,77
$C_{31\pm2}K$	400	38	2,51	2,35	$C_{28\pm2}K$	400	28,2	1,34

à des degrés de solvatation d'énergies différentes. Or l'analyse radiocristallographique a été réalisée par la méthode des poudres sur les produits obtenus à partir de graphites broyés ([5]). Elle montre bien que chaque produit étudié peut être considéré comme biphasé. Les valeurs des périodes correspondantes suivant l'axe $\vec{c}$ sont identiques quel que soit l'alcalin inséré.

En conclusion, les résultats de l'ATG précisent qualitativement et quantitativement ceux des autres techniques analytiques utilisées. En particulier le bon accord obtenu avec l'étude radiocristallographique confirme la possibilité de deux degrés de solvatation avec respectivement une et deux molécules par atome de métal alcalin.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) C. STEIN, J. POULENARD, L. BONNETAIN et J. GOLÉ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503.

(2) C. STEIN, L. BONNETAIN et J. GOLÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3166.

(3) CO-MINH-DUC, M. ROSE et J. P. PASCAULT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 569.

(4) M. ROSE, M. PROST et J. GOLE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 616.

(5) CO-MINH-DUC, M. ROSE et J. P. PASCAULT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 657.

(Laboratoires de Chimie macromoléculaire et de Chimie industrielle et analytique de l'Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination cryométrique, à la limite de dilution infinie, des coefficients de distribution entre solution solide et solution ignée fondue, des ions trivalents des terres rares dissous dans les fluorures alcalino-terreux.* Note (*) de M. **François Delbove** et Mme **Simone Lallemand-Chatain**, présentée par M. Jean Wyart.

La cryométrie à haute température, en milieu igné, peut servir à déterminer les coefficients de distribution, entre phases solide et liquide, d'espèces dissoutes diverses.

Dans une publication antérieure ([1]), nous avons traité de l'application de la méthode cryométrique à haute température, à l'étude des solutions solides que donnaient entre eux les fluorures alcalino-terreux.

Nous avons poursuivi ce travail par l'étude du comportement cryométrique des fluorures des ions trivalents des terres rares dans ces mêmes

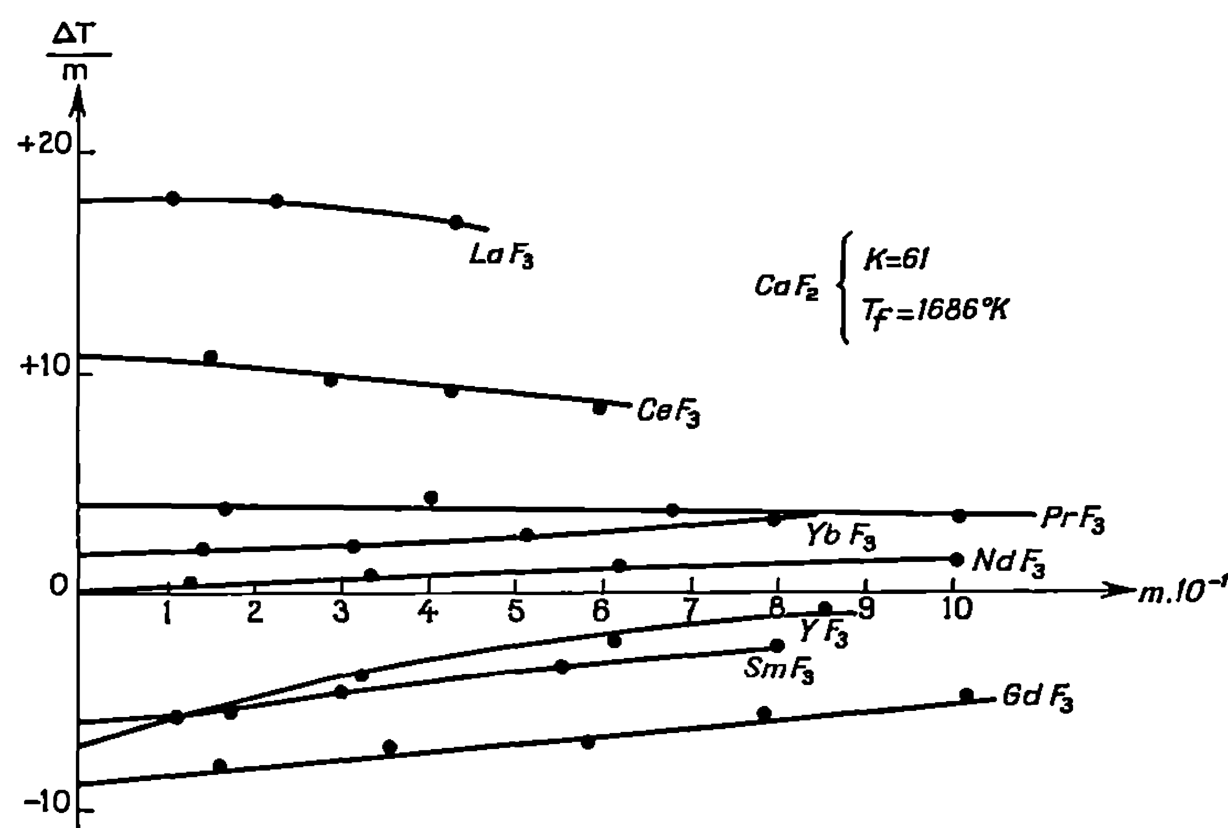


Fig. 1.

fluorures alcalino-terreux. On sait, en effet [([2]) à ([5])], que les premiers donnent tous, sans exception, des solutions solides dans les seconds, la teneur en fluorure de terre rare pouvant atteindre 50 moles % dans certains cas.

L'abaissement cryométrique limite d'une solution, dans le cas où il se forme une solution solide du soluté dans le solvant, est donné par la relation de Van't'Hoff :

$$\frac{\Delta T}{m} = K(1-\rho),$$

où ΔT est l'abaissement cryométrique; m, la molalité; K, la constante de Raoult; ρ, le coefficient de distribution du soluté entre phases solide et liquide, ceci dans le cas, qui est le nôtre ici, où le soluté ne comporte qu'une seule particule étrangère au solvant.

On peut connaître la constante K en étudiant le comportement cryométrique de divers solutés ne donnant pas de solutions solides dans le solvant considéré. On déterminera ρ par simple comparaison avec cette dernière valeur.

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé a été décrit précédemment ([6]). Toutes nos manipulations étaient conduites sous atmosphère d'argon avec des charges de solvant de 70 g pour CaF_2, 100 g pour SrF_2 et 125 g pour BaF_2. Les solutés étaient des produits « Johnson-Matthey », préalablement desséchés sous vide puis fondus sous

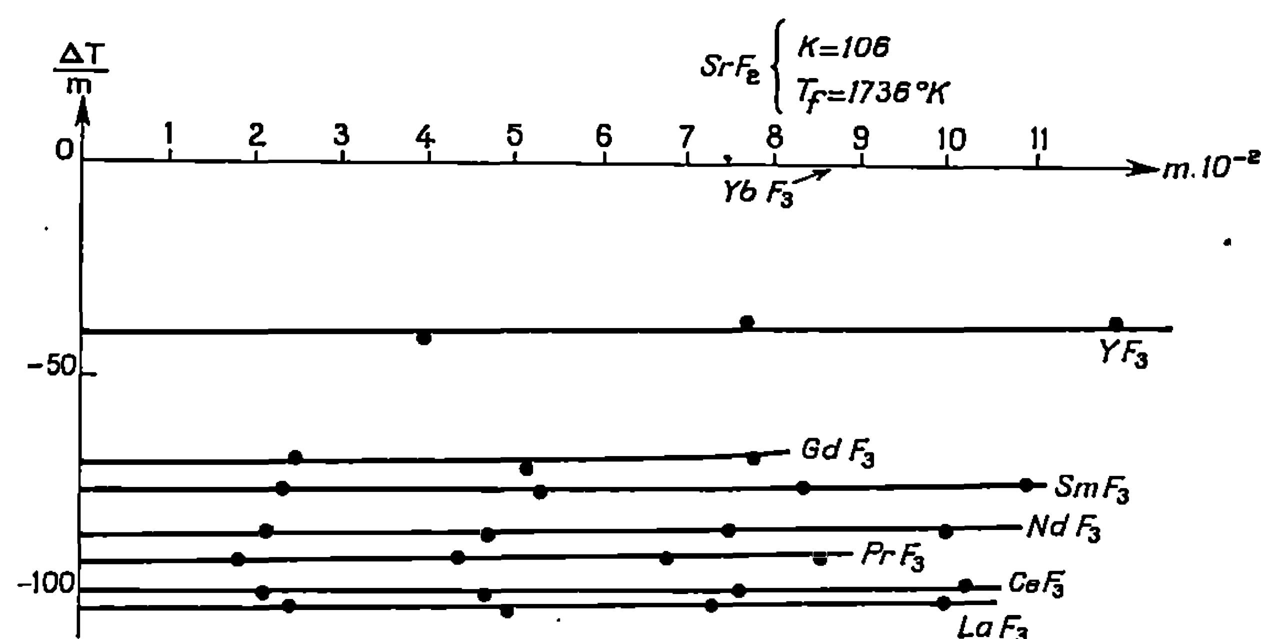


Fig. 2.

atmosphère d'argon. L'introduction de ceux-ci dans les bains se faisait en 4 à 6 fois environ, les quantités introduites étant calculées de façon à provoquer un abaissement cryométrique de 2° au minimum, l'abaissement cryométrique total ne dépassant pas 15°.

Les courbes cryométriques obtenues sont portées sur les diagrammes de Raoult ci-après (*fig.* 1, 2 et 3).

Dans tous les cas, on constate que la valeur de $\Delta T/m$ est inférieure à la constante de Raoult K (CaF_2 : 61; SrF_2 : 106; BaF_2 : 163), ce qui traduit bien la formation de solutions solides. La plupart du temps, cette valeur est même négative (il y a élévation de la température de fusion), ce qui indique un coefficient de distribution supérieur à 1. Dans certains cas, comme celui de NdF_3 dans CaF_2, ou de YbF_3 dans SrF_2, cette valeur est nulle; on a alors $\rho = 1$.

Dans le tableau I, nous avons rassemblé les valeurs ainsi calculées pour ρ à la limite de dilution infinie.

TABLEAU I.

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.	Y.	Yb.
CaF_2....	0,705	0,82	0,935	1	1,10	1,14	1,11	0,967
SrF_2.....	1,98	1,945	1,875	1,82	1,715	1,66	1,375	1
BaF_2....	2,26	1,96	1,795	1,69	1,38	1,195	0,84	0,58

TABLEAU II.

	Ce.	Nd.	Sm.	Gd.	Yb.
Cryométrie.......	0,82	1,00	1,10	1,14	0,97
Czochralski.......	0,88	1,06	0,98	1,07	0,88

Le tableau II permet d'établir une comparaison entre certaines des valeurs précédentes et celles déterminées par dosage spectroscopique de la teneur en terre rare d'un monocristal et d'un bain de CaF_2 dans une expérience de tirage de cristal par la méthode de Czochralski (7).

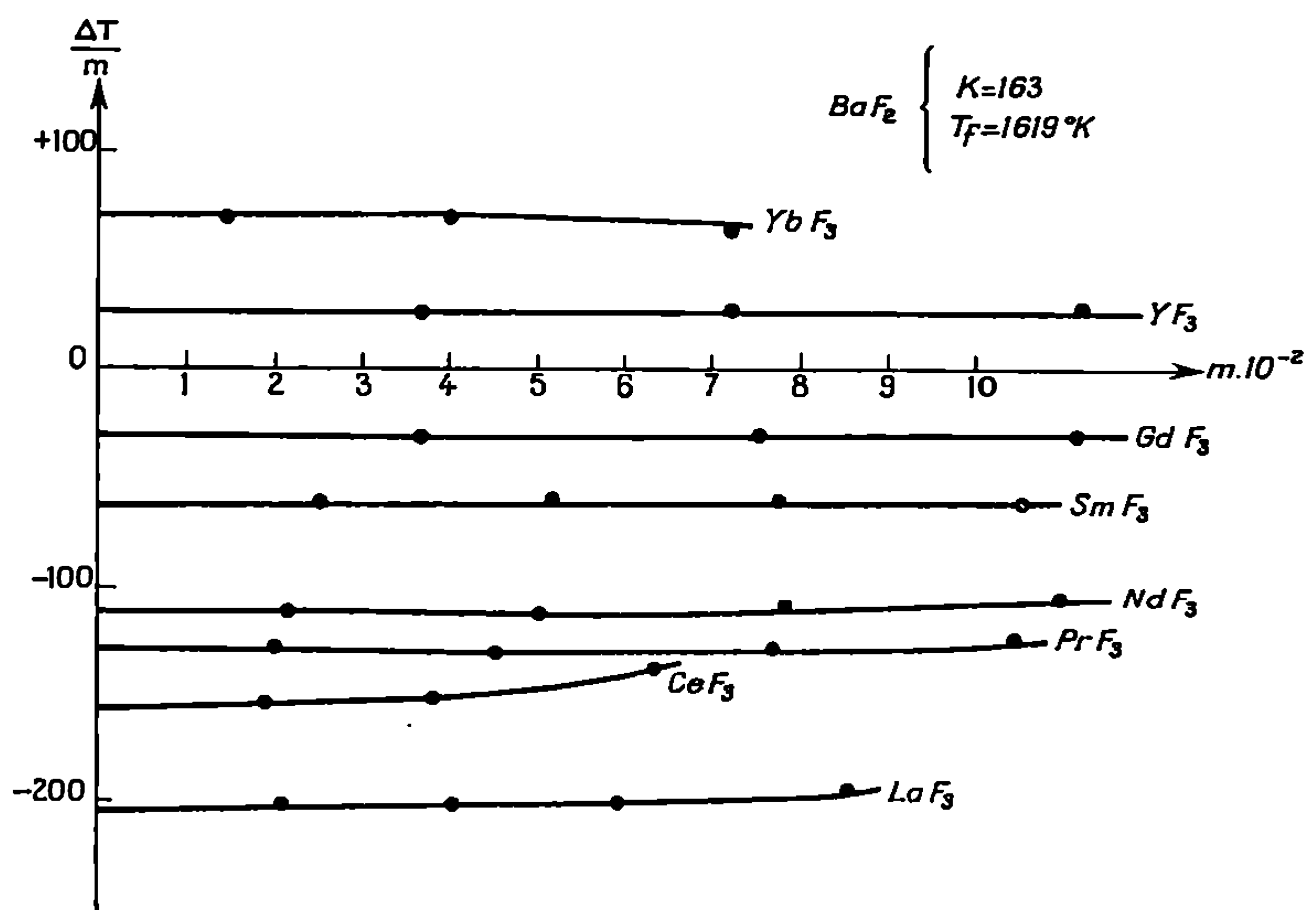


Fig. 3.

L'accord satisfaisant observé justifie la confiance que l'on peut placer dans la méthode cryométrique à haute température pour la détermination des coefficients de distribution, à la condition que ceux-ci soient supérieurs à 0,1.

On peut, de plus, noter une évolution régulière des coefficients de distribution obtenus lorsqu'on parcourt la série des Lanthanides; nous tenterons, dans une prochaine Note, d'apporter une interprétation énergétique de cette évolution.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) F. DELBOVE, *Silicates industriels*, 32, nos 7-8, 1967, p. 259.
(2) J. SHORT et R. ROY, *J. Phys. Chem.*, U. S. A, 67, 1963, p. 1680.
(3) B. P. SOBOLEV, E. G. IPPOLITOV, B. M. ZHIGARNOVSKII, et L. S. GARASHINA, *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Neorg. Mater, 1, n° 3, 1965, p. 362.
(4) J. P. BESSE et M. CAPESTAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1341.
(5) E. G. IPPOLITOV, L. S. GARASHINA et A. G. MAKLACHKOV, *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Neorg. Mater., 3, n° 1, 1967, p. 73.
(6) F. DELBOVE, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1966.
(7) K. NASSAU, *J. Appl. Phys.*, U. S. A, 32, n° 10, 1962, p. 1820.

(*Laboratoire de Physique générale,
9, quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement particulier d'un filament de verre en milieu chlorhydrique.* Note (*) de MM. **Jean-Baptiste Donnet**, **Raymond Battistella** et **Bernard Chatenet**, présentée par M. Ivan Peychès.

Un filament de verre E, attaqué par l'acide chlorhydrique, prend un aspect très particulier du fait de l'apparition de fissures superficielles se propageant suivant une ligne hélicoïdale. L'évolution de la surface de la fibre a été mise en évidence par microscopie optique et électronique. Les micrographies présentées dans cette Note montrent l'aspect et la nature des défauts observés, qui semblent liés à l'existence d'une pellicule superficielle.

En étudiant l'action de divers réactifs sur la surface de fibres de verre, nous avons mis en évidence le comportement très particulier d'un filament de verre E vis-à-vis de l'acide chlorhydrique N. Nous donnerons ici les résultats des observations en microscopie optique et électronique de l'état de surface d'un tel filament après attaque chlorhydrique.

Préparation des échantillons. — Des billes de verre E sont fondues dans un four en platine rhodié porté à une température de 1350°C. Le verre fondu s'écoule à travers une filière, puis il est étiré à grande vitesse sous forme de filaments d'un diamètre voisin de 10 μ.

La composition pondérale du verre E est la suivante :

SiO_2	54,5 %	B_2O_3	6,8 %
Al_2O_3	14,9	Fe_2O_3	0,7
CaO	17,2	Na_2O_2—K_2O—ZrO_2	1
MgO	4,9		

Évolution de la surface du filament. — Les fibres en mèches sont plongées dans la solution aqueuse de l'acide à 30°C puis prélevées après 15, 30, 48, 72 et 120 h d'attaque.

En règle générale, aucun défaut notable n'apparaît sur un filament abrasé ([1]) n'ayant pas subi d'attaque chlorhydrique (*pl.* I, *fig.* 1).

Dès 15 h d'attaque, le filament prend un aspect différent. Des zones de craquelure et des lignes de forme hélicoïdale prennent naissance sur des portions assez limitées de la fibre.

Après 72 h d'attaque, les lignes hélicoïdales se sont multipliées, elles sont devenues plus régulières et se sont étendues sur une grande longueur (de l'ordre du centimètre) (*pl.* I, *fig.* 2).

Enfin, après 120 h d'attaque, ces hélices occupent le plus souvent toute la longueur de la fibre. Il est à remarquer que le pas de l'hélice est variable et que son orientation peut changer en un endroit bien précis (*pl.* I, *fig.* 3).

La nature des défauts ainsi mis en évidence a été déterminée par microscopie électronique. En effet, l'examen d'une réplique de la surface d'un filament fait apparaître que ces défauts sont en fait, des fissures superficielles de 0,2 à 0,4 μ de profondeur.

D'autre part, le microscope électronique à balayage a permis de visualiser d'une façon remarquable la nature des hélices observées (*pl.* I, *fig.* 5, 6).

Discussion. — Nous avons d'abord tenté d'établir le processus de formation de ces fissures.

A cet effet, un filament vierge ([1]), fixé sur une lame de verre a été immergé dans l'acide chlorhydrique N à 30°C; au bout de 30 h environ, nous avons pu observer directement sous le microscope la formation même des fissures. Dans ces conditions, la surface de la fibre se craquelle, puis une fine pellicule superficielle se détache du filament en provoquant l'apparition des fissures (*pl.* I, *fig.* 4), sur la pellicule elle-même et parfois sur la couche sous-jacente.

Nous avons noté d'autre part les faits suivants :

— Sur tout filament de verre E, traité à l'acide chlorhydrique N, la propagation hélicoïdale peut être provoquée par une tension, un choc, un contact avec un objet extérieur, etc. De plus, la pellicule superficielle peut se détacher par simple frottement d'un objet quelconque sur le filament.

Sur les filaments de verre E, non traités ou traités à l'eau, ces phénomènes ne sont jamais apparus; de même sur les filaments traités à l'acide fluorhydrique, le traitement à l'acide chlorhydrique est le seul qui ait permis à ce jour les observations qui précèdent.

Avant attaque chimique, la couche superficielle se trouve en forte contrainte de compression du fait du brusque refroidissement des fibres lors de l'étirage. L'attaque chlorhydrique entraîne la pénétration des protons dans le réseau silicaté, et l'extraction des cations alcalins et alcalino-terreux. Ceci se traduit par le cheminement d'une fracture dans une couche superficielle mise en contrainte d'extension, les protons occupant un volume plus faible que les ions extraits.

Cette contrainte d'extension peut être mise en évidence dans certaines conditions, par le détachement de la couche superficielle, dont les desquamations ont une concavité orientée vers l'extérieur de la fibre.

Explication de la planche

Fig. 1. — Filament abrasé. (G × 500.)

Fig. 2. — Filament traité 72 h dans HCl N. (G × 500.)

Fig. 3. — Filament traité 120 h dans HCl N. (G × 500.)

Fig. 4. — Pellicule superficielle sur fibre traitée dans HCl N. (G × 100.)

Fig. 5. — Filament traité 120 h dans HCl N. (G × 5 000.)

Fig. 6. — Filament traité 120 h dans HCl N. (G × 20 000.)

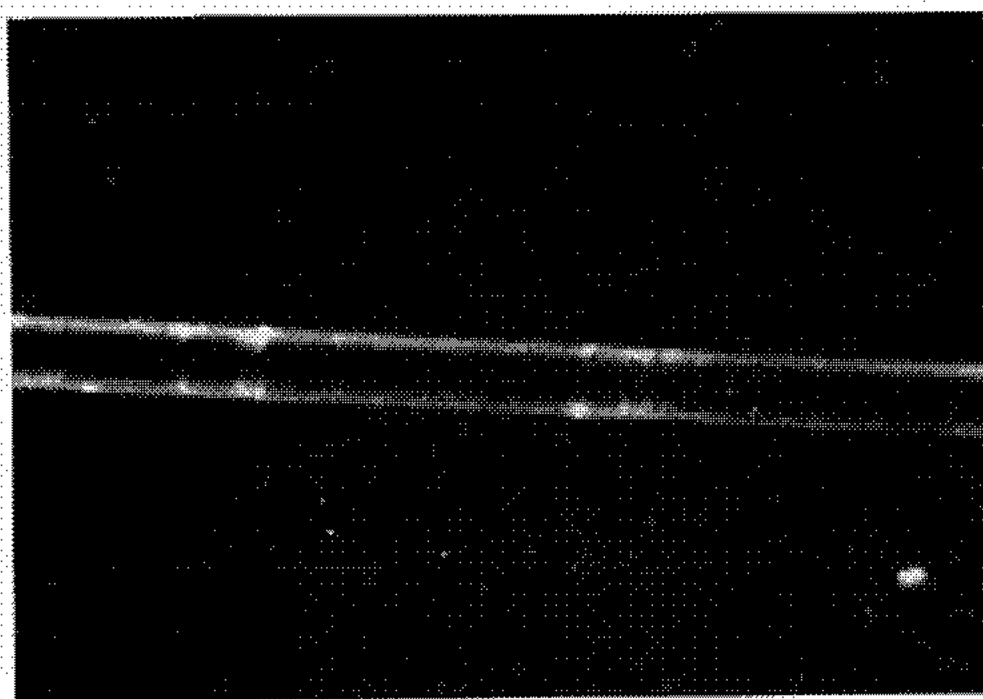


Fig. 1.

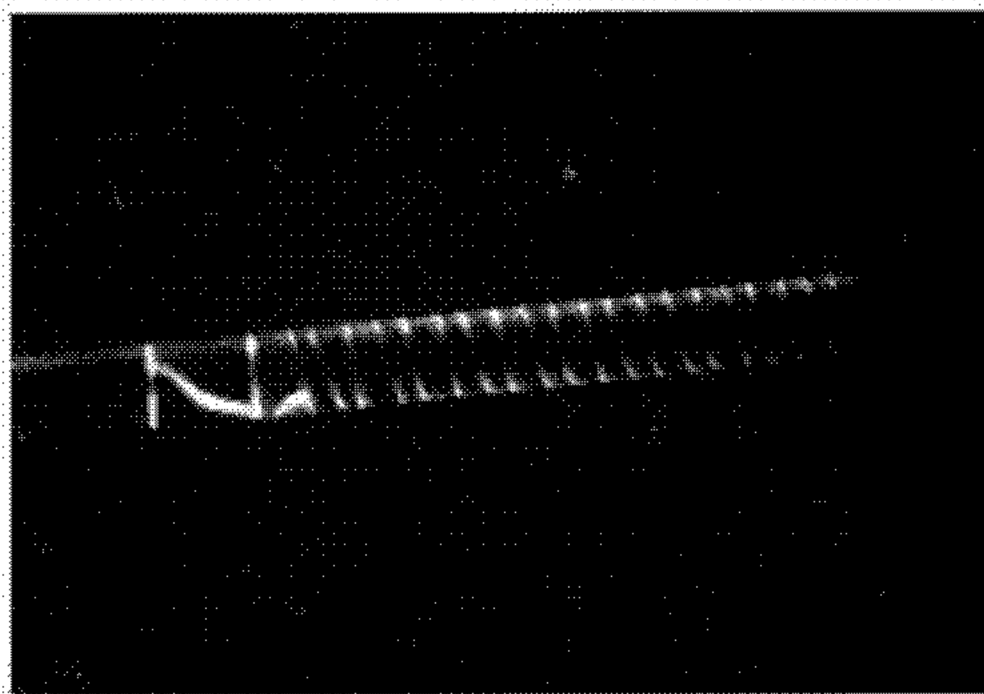


Fig. 2.

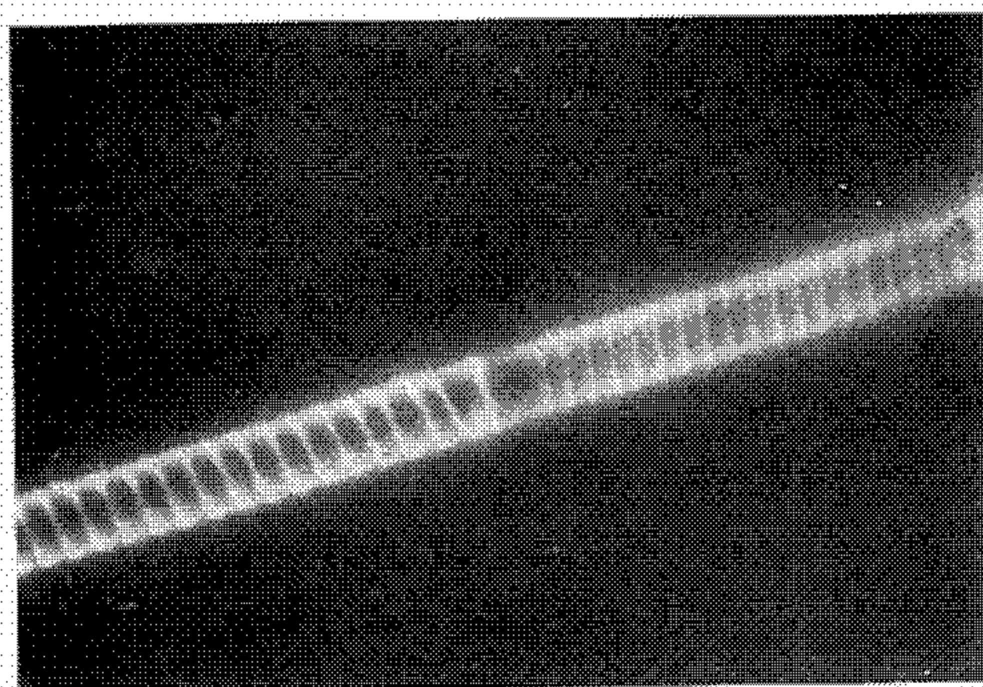


Fig. 3.

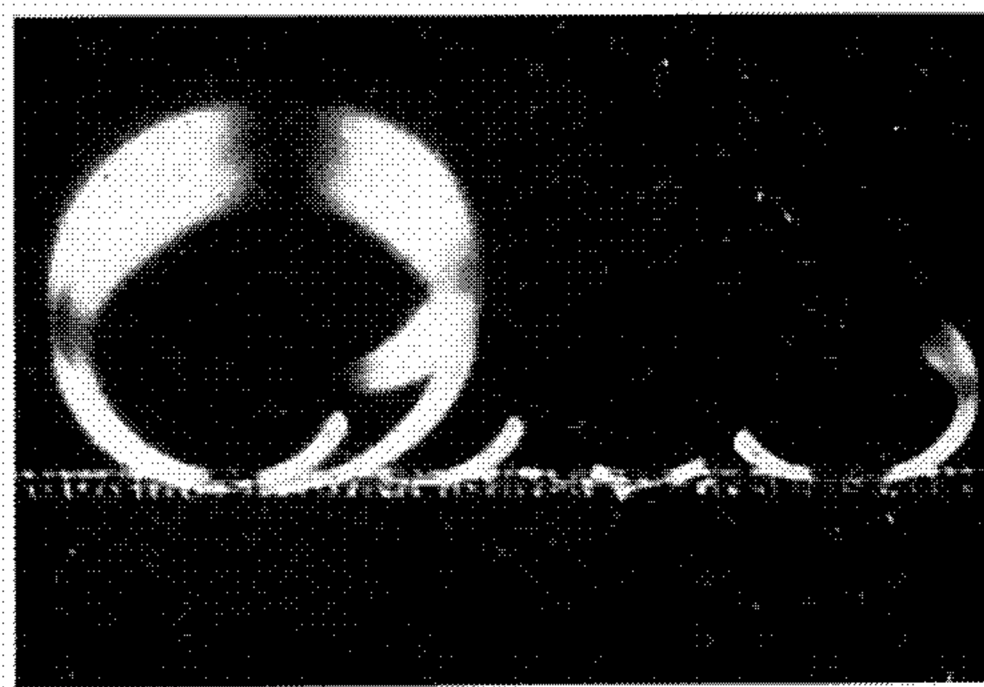


Fig. 4.

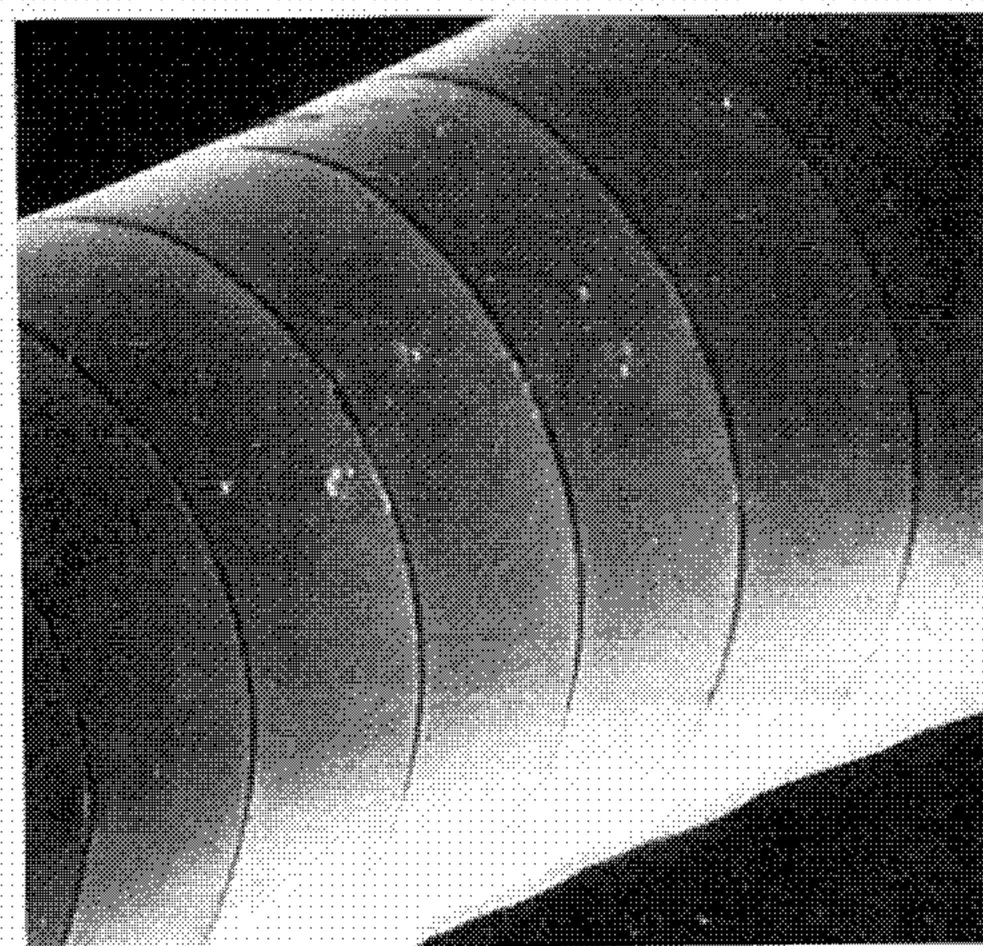


Fig. 5.

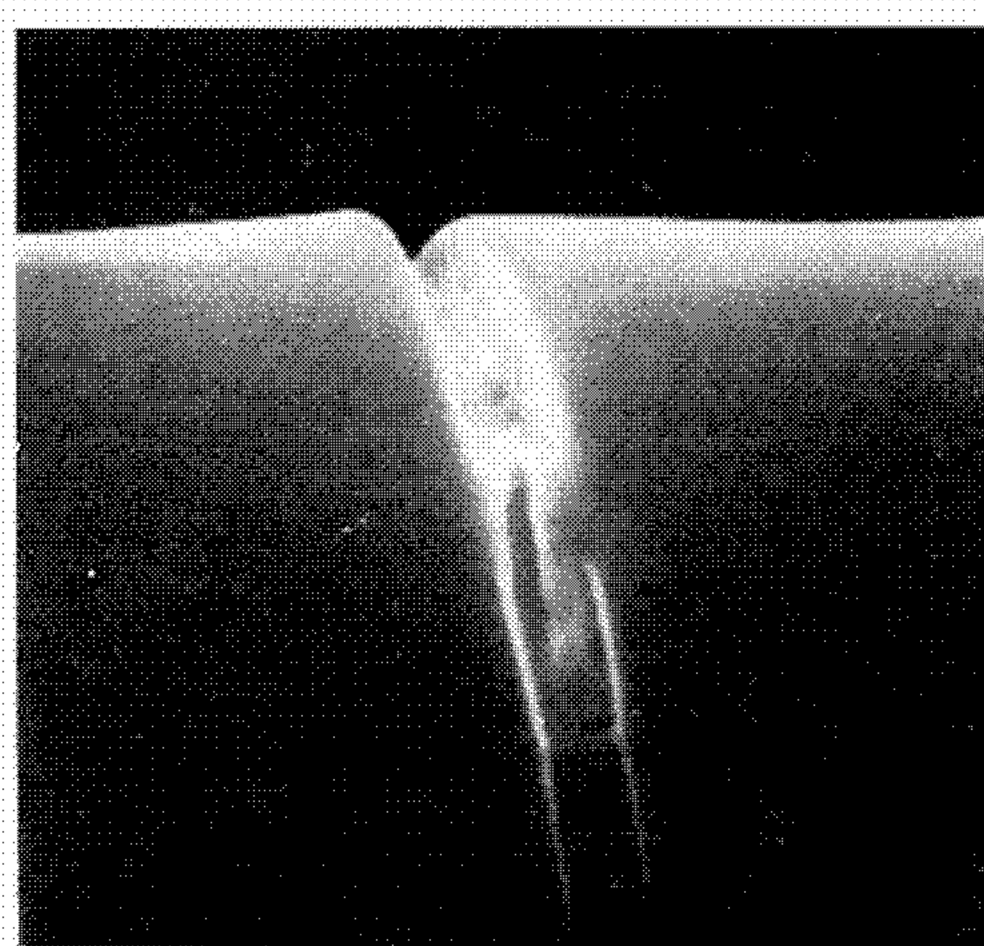


Fig. 6.

Ces observations confirmeraient les théories de Bartenev [2] qui supposent la formation lors de l'étirage des fibres de verre, d'une couche superficielle dont la structure est orientée dans le sens de l'étirage, et qui possède une résistance très élevée. L'onde hélicoïdale observée pourrait être due au relâchement des contraintes dans cette couche superficielle entraînant ainsi sa mise en évidence indirecte.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) Filament vierge : filament prélevé à la sortie de la filière sans subir de manipulations; filament abrasé : filament vierge ayant été manipulé et abrasé au contact d'autres filaments.

(2) G. M. Bartenev, *J. Non-Cryst. Solids*, 1, 1968, p. 69.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
École Supérieure de Chimie,
3, *rue Alfred-Werner,*
68-*Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de la réduction par l'hydrogène du dioxyde de tungstène.* Note (*) de MM. **Yves Lapostolle** et **Louis-Claude Dufour**, présentée par M. Maurice Letort.

Cette étude fait suite aux travaux que nous avons effectués sur la réduction par l'hydrogène du trioxyde de tungstène [(1), (2), (3)]; alors que de nombreux auteurs se sont intéressés à la réduction de cet oxyde, les publications portant sur l'étude cinétique détaillée de la réduction du dioxyde sont rares [(4), (5), (6)]. Pourtant le mécanisme réactionnel global de cette dernière réduction est beaucoup plus simple puisque, comme nous l'avons constaté, la réduction conduit directement, entre 500 et 800°C, à la phase W_α. La présente Note donne les premiers résultats obtenus dans le cas de la réduction par l'hydrogène sec; les problèmes posés dans le cas des mélanges hydrogène-vapeur d'eau seront présentés ultérieurement.

Préparation et morphologie du dioxyde de tungstène. — WO_2 est préparé en faisant circuler un mélange H_2-H_2O ($P_{H_2O}/P_{H_2} \sim 1$; $P_{H_2O} + P_{H_2} = 1$ atm) sur un échantillon de WO_3 (produit Koch-Light, pureté $\sim$ 99,9 %); l'opération conduite à 900°C est poursuivie pendant 3 jours; on trempe alors le produit obtenu dans un courant d'azote pur. La souche est conservée sous vide et nous avons constaté que dans ces conditions, son oxydation superficielle est indécelable par dosage dans l'hydrogène ou par analyse radiocristallographique après un an de conservation. Sa composition moyenne déterminée à partir d'une trentaine d'essais de réduction est de $WO_{2,00\pm0,01}$; elle se présente sous la forme d'une poudre non poreuse dont les grains ont une taille moyenne voisine du 8 μ (*photo* I); sur certains de ces grains ont poussé de plus petits cristaux de forme aciculaire constitués probablement par un oxyde supérieur formé au cours du refroidissement, après la préparation.

Aspect morphologique de la réduction. — On observe qu'à la fin de la réduction, les grains de métal ont des tailles voisines de celles des grains d'oxyde (*photo* II); ces particules sont spongieuses et friables et leur surface présente de nombreuses anfractuosités; leur porosité interne est importante comme en témoigne la mesure de la surface massique BET ($S_{BET} \sim 24\ m^2.g^{-1}$ pour une température de réduction de 600°C); néanmoins le tracé des isothermes d'adsorption-désorption d'argon à 77,3°K ne permet de mettre en évidence aucun effet d'hystérésis. La réduction procède donc en conservant l'habitus du grain et, par pénétration de son front réactionnel vers l'intérieur du solide, elle engendre, par suite de la diminution de volume qui en résulte (coefficient de contraction voisin de 0,53), des évidements par lesquels peuvent s'effectuer les écoulements des gaz réactionnels.

D'autre part, l'augmentation proportionnelle au degré d'avancement, de la surface BET semble indiquer que la porosité massique du métal réduit reste constante d'un bout à l'autre de la réaction.

Étude cinétique de la réduction. — Les échantillons sont uniformément étalés et pesés directement sur un plateau de quartz de 3,2 cm² de surface à l'intérieur de la thermobalance de telle sorte que leur contact avec l'atmosphère ambiante est de très courte durée; traités pendant

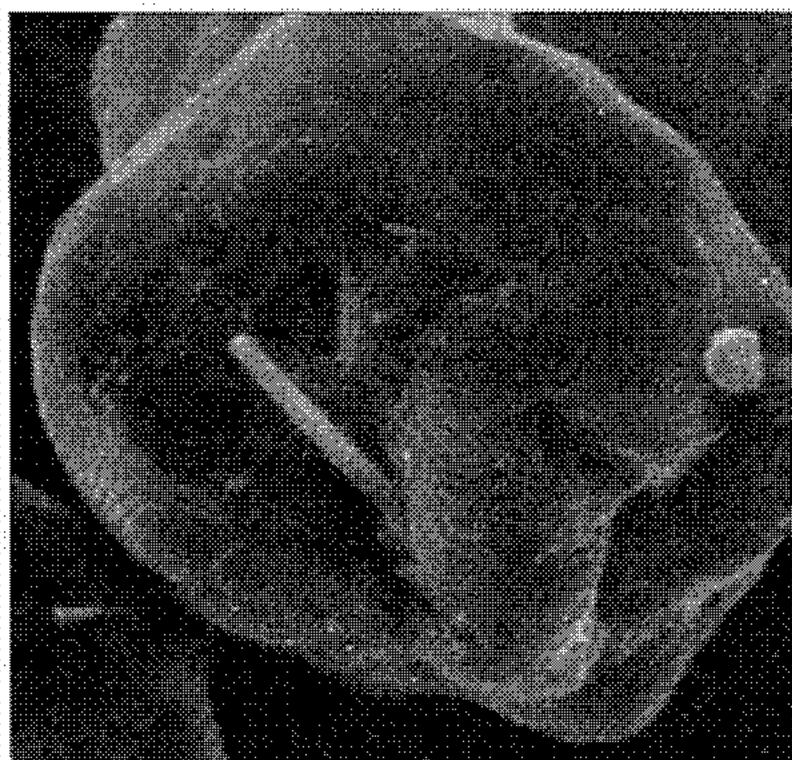


Photo I.

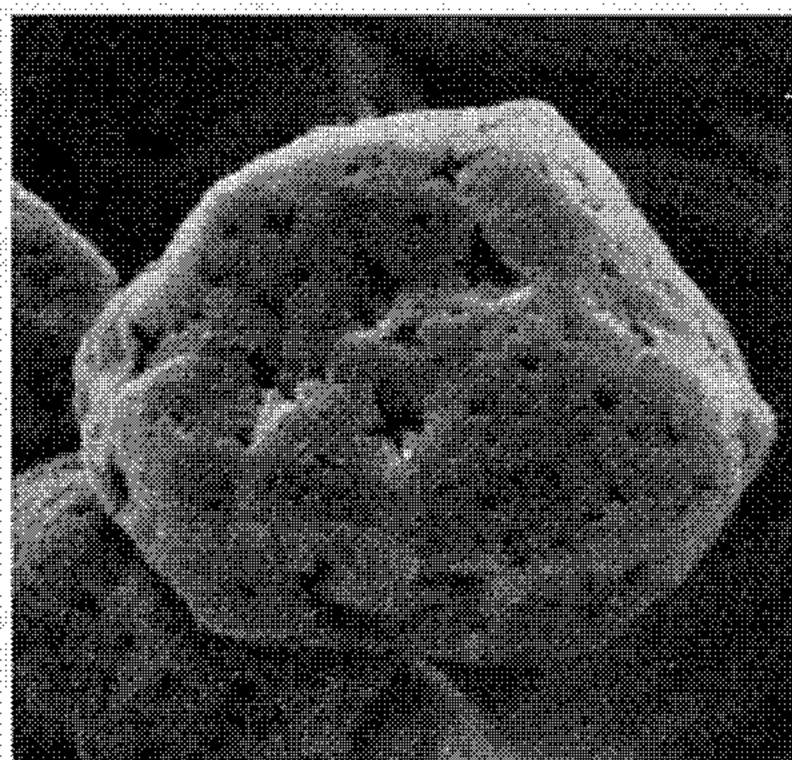


Photo II.

Photo I. — Dioxyde de tungstène (G ∼ 6 900).
Photo II. — Tungstène après réduction (P_{H_2} = 24 Torr; θ = 700°C) (G ∼ 6 700).

plusieurs heures sous un vide de 1.10^{-5} torr à la température de la réduction, ils ne manifestent pas d'aptitude au frittage; enfin la vapeur d'eau issue du solide est condensée à proximité immédiate dans différents pièges à azote liquide. Les résultats de cette étude sont les suivants :

a. Comme dans le cas de WO_3 (³), dans le domaine des faibles masses (< 15 mg avec le plateau utilisé) la vitesse de la réaction exprimée en nombre d'atomes-grammes d'oxygène enlevés par atome-gramme de tungstène dans l'unité de temps, augmente en fonction inverse de la masse de l'échantillon; cette influence reste analogue alors que les dimensions des particules qui constituent les deux oxydes WO_3 et WO_2 sont très différentes (dans un rapport de l'ordre de 1 à 100); elle peut être en partie la conséquence d'une modification dans les conditions d'écoulement des gaz réactionnels d'une part entre les grains, d'autre part au-dessus de l'échantillon; néanmoins, nous n'avons pas encore trouvé une explication complète de ce phénomène qui nous impose de partir d'une masse fixée rigoureusement (∼ 5 mg) pour obtenir une bonne reproductibilité.

b. Entre 500 et 800°C et sous une pression d'hydrogène comprise entre 0,5 et 200 torrs, la marche de la réaction en fonction du temps est généra-

lement linéaire (*fig.* 1); ainsi, sous $P_{H_2} = 50$ torrs, la loi d'avancement est de forme $2^{0,33} - n^{0,33} = at$ (n = nombre d'atomes-grammes d'oxygène par atome-gramme de tungstène présents au temps t; a = Cte dépendant de T et P_{H_2}) et s'interprète par la germination rapide du métal et la propagation à vitesse constante d'un interface de symétrie sphérique. Néanmoins, on observe sur la courbe une période initiale accélérée de plus en plus longue à mesure que la température (sous P_{H_2} = Cte) ou la pression (à T = Cte)

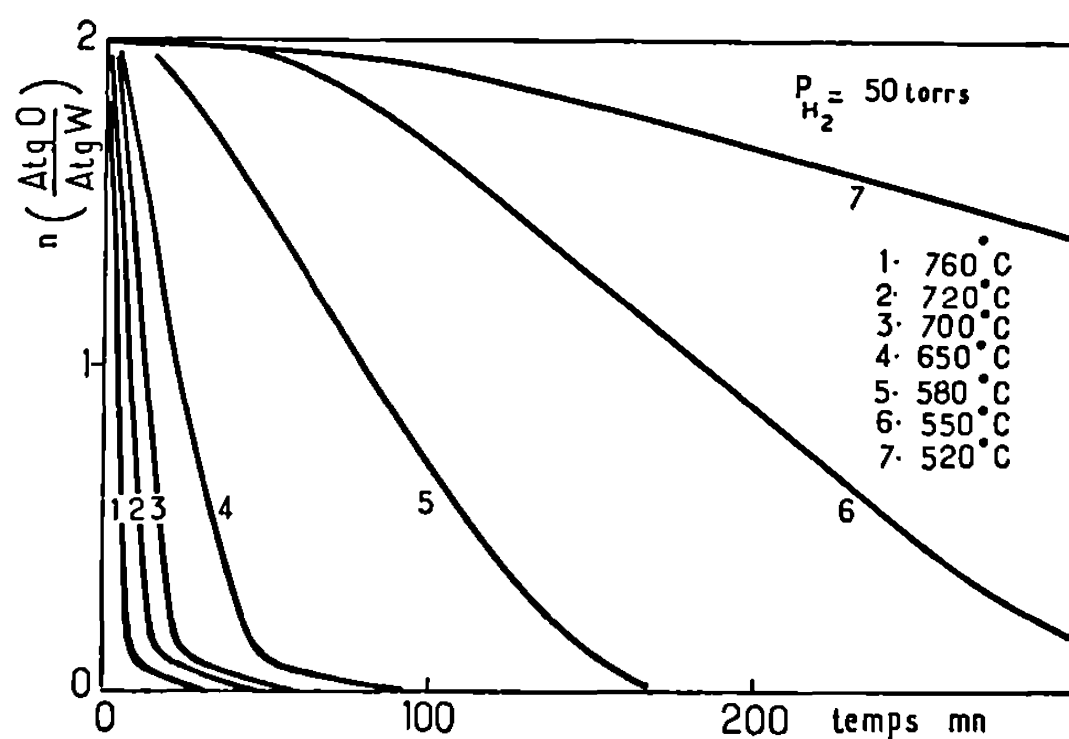


Fig. 1.

diminue. Si l'on définit un temps d'induction t_i à partir de l'intersection avec l'axe des temps de la tangente de plus grande pente à la courbe $n = f(t)$, on note que t_i varie de façon inversement proportionnelle à P_{H_2}.

c. L'énergie d'activation du processus d'interface est mesurée à partir des vitesses à taux de réduction constant ($2,0 < n < 0,4$); elle est pratiquement constante tout au long de la réaction et sa valeur est de 33 ± 2 kcal.mole^{-1} sous $P_{H_2} = 50$ torrs (sur la figure 2, ne sont représentées que les variations de V_m, vitesse à surface réactionnelle maximale correspondant généralement à l'instant initial). D'autre part, l'inverse du temps d'induction $1/t_i$, assimilé à une vitesse, est lié à la température par une loi d'Arrhénius conduisant à une valeur d'énergie d'activation voisine (30 ± 3 kcal.mole^{-1}) (*fig.* 2). L'ensemble de ces résultats montre que le processus régulateur est unique et que l'écoulement de la vapeur d'eau ne perturbe pas, dans ces conditions, la mesure de la cinétique d'avancement de l'interface comme on peut l'observer dans le cas de la réduction du trioxyde ([3]).

d. Cette conclusion est corroborée, semble-t-il, par l'étude de l'influence de la pression; en effet, on observe que celle-ci peut être exprimée, à 600 ou 700°C sous la forme d'une loi puissance $V_n = K_{(T,n)} P_{H_2}^p$ et que l'exposant p est peu modifié par la température (valeur moyenne : 0,31); il en résulte que l'énergie d'activation n'est pas une fonction de la pression dans ce domaine de température du moins. D'autre part, cette forme de

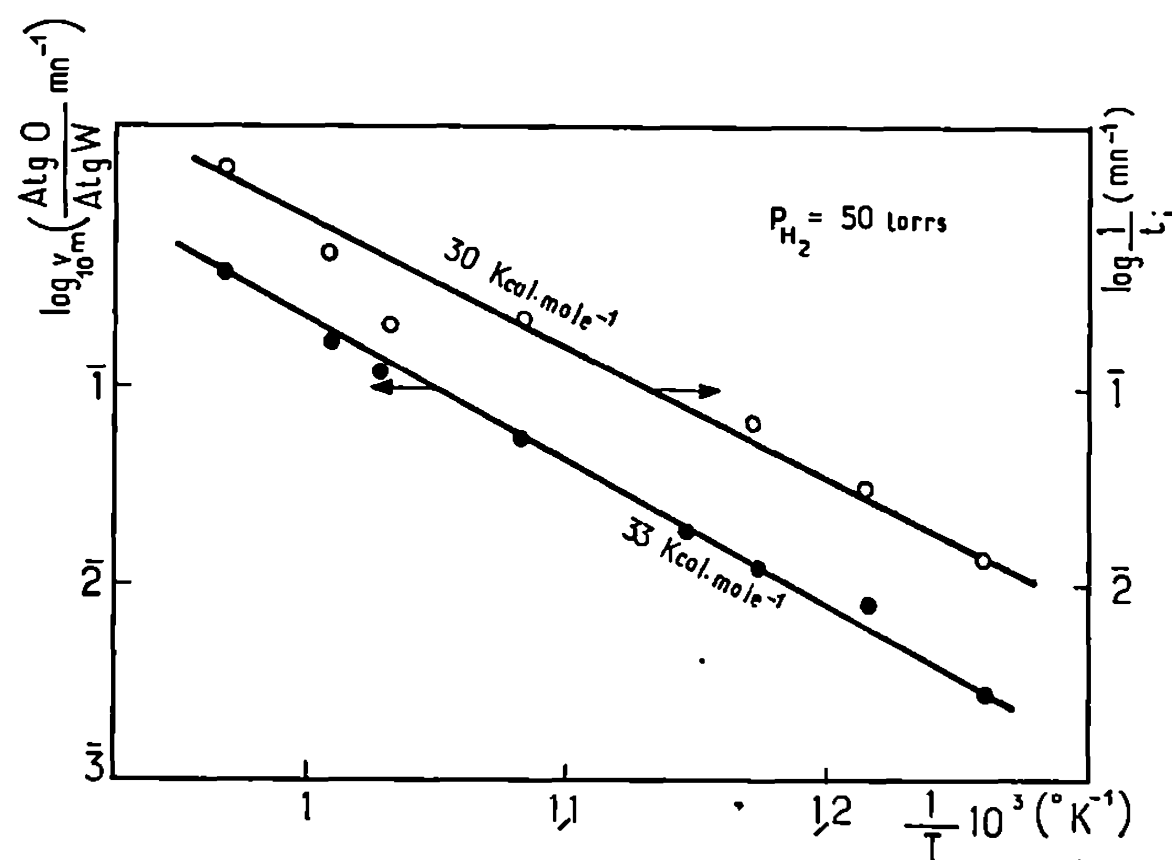


Fig. 2.

loi peut permettre de supposer qu'au niveau de l'interface, le processus d'adsorption de l'hydrogène est toujours rapide vis-à-vis des processus de synthèse et de désorption des molécules d'eau ([7]).

Néanmoins, ces conclusions ne sont en accord ni avec l'existence de la loi de masse décrite plus haut, ni avec l'observation d'un important effet inhibiteur de la vapeur d'eau, même sous une pression apparemment très éloignée de la pression correspondant à l'équilibre ([8]); nous poursuivons actuellement ces travaux dans ces deux directions.

(*) Séance du 2 mars 1970.

([1]) L. C. DUFOUR et P. BARRET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3682.
([2]) P. BARRET et L. C. DUFOUR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2337.
([3]) L. C. DUFOUR, *Thèse*, Dijon, 1965.
([4]) J. O. HOUGEN, R. R. REEVES et G. G. MANNELLA, *Ind. Engng. Chem.*, 48, 1956 p. 318; G. G. MANNELLA, *Diss. Abstr.*, 16, 1956, p. 116.
([5]) F. W. LEAVITT, *Diss. Abstr.*, 17, 1957, p. 2952.
([6]) L. G. AUSTIN, *Ind. Engng. Chem.*, 53, 1961, p. 659.
([7]) P. BARRET, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1388.
([8]) P. BARRET, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 73.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de la sulfuration du tungstène pulvérulent par la vapeur de soufre sous très faible pression.* Note (*) de

MM. **Michel Lambertin, Jean-Claude Colson** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Maurice Letort.

La sulfuration du tungstène pulvérulent sous très faible pression de vapeur de soufre (3.10⁻² Torr) conduit au disulfure WS_2. La vitesse de réaction est fixée par le processus interfacial externe modulé par les facteurs morphologiques.

Les résultats obtenus sont en tout point comparables à ceux trouvés avec le disulfure d'hydrogène comme agent de sulfuration.

Si les travaux relatifs à la sulfuration des métaux par le soufre liquide ou vapeur sont relativement nombreux, très rares sont les études cinétiques et particulièrement celles effectuées à basse pression [(1), (4)].

Afin de comparer les mécanismes et les lois cinétiques de sulfuration par le soufre vapeur et le sulfure d'hydrogène, et pour faire suite à des travaux précédents [(5), (6), nous avons entrepris cette étude. La comparaison doit, en particulier, permettre de résoudre les problèmes posés par l'influence de la pression sur les lois de vitesse et de clarifier les phénomènes qui interviennent à l'interface externe du sulfure suivant que l'on utilise la vapeur de soufre ou un composé binaire (H_2S).

Le présent travail est relatif à la formation du sulfure de tungstène à partir du métal pulvérulent. Un travail antérieur effectué avec du sulfure d'hydrogène avait permis de mettre en évidence le rôle prépondérant des phénomènes qui interviennent à l'interface externe.

L'étude cinétique de cette réaction a nécessité l'emploi d'une thermobalance à hélice de quartz d'un type particulier. La plus grande partie de l'appareillage, à l'exception d'un point froid et du tube laboratoire, est placé dans une enceinte thermorégulée au 1/10 de degré, à température élevée (entre 150 et 250°C) afin d'éviter toute condensation du soufre en l'un des points du dispositif. Celui-ci est réalisé en « pyrex », les vannes et les joints sont inattaquables au soufre (7).

La pression de vapeur de soufre est établie par chauffage du soufre ultra-pur (99,9 %) dans un tube placé à l'intérieur d'un four à résistance, thermorégulé en puissance, de façon à fixer la température au 1/20 de degré.

La présente étude a été effectuée en maintenant la température du soufre à 120°C de façon à établir une pression de vapeur de 3.10^{-2} Torr. L'appareillage était maintenu à 160°C.

Les autres techniques mises en œuvre ont déjà été décrites par ailleurs [8].

Nous avons utilisé du tungstène d'origine « Light » de pureté 99,9 % formé de grains d'un diamètre moyen de 1 μ. La surface spécifique est de 0,3 $m^2.g^{-1}$.

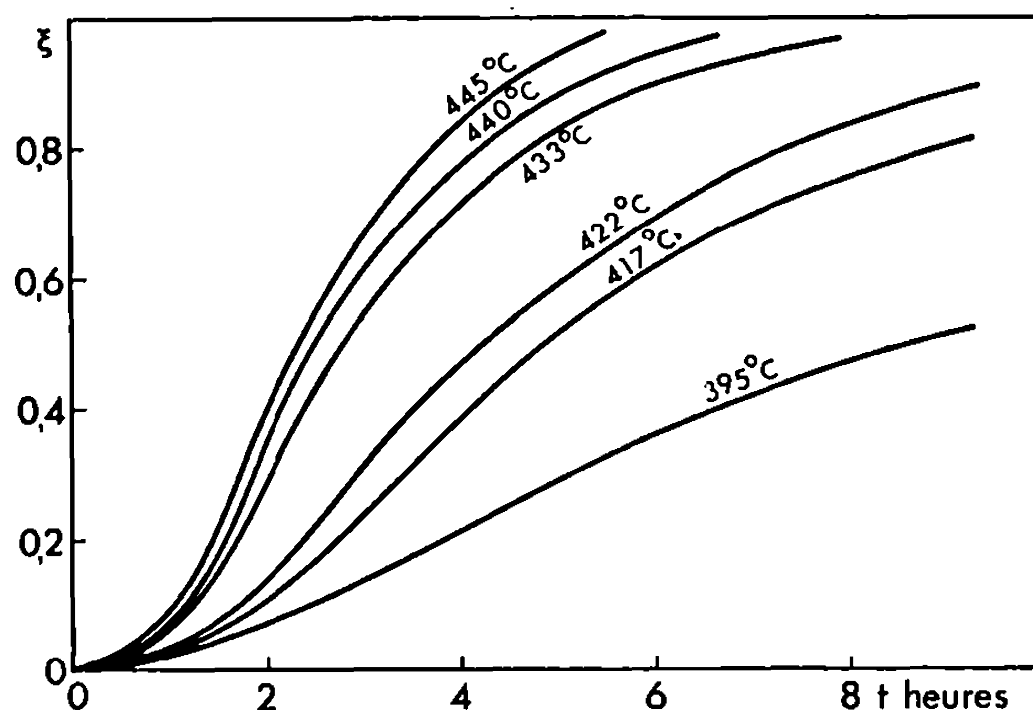


Fig. 1. — Sulfuration du tungstène $\xi = f(t)$.

Dans les conditions de pression précédemment définies, la sulfuration du métal débute à 320°C et conduit à la formation du disulfure WS_2 suivant la réaction



$$W_{(s)} + S_{n(g)} \rightarrow WS_{2(s)}.$$

Le disulfure est toujours dans sa forme basse température hexagonal type C_7 de nature feuilletée [[6], [9]].

La transformation s'accompagne d'un accroissement de surface important. Celle-ci atteint 7 $m^2.g^{-1}$ en fin de réaction. Le coefficient théorique d'expansion est de 3,44. Les courbes $\xi = f(t)$ (ξ, degré d'avancement) sont représentées sur la figure 1. Elles possèdent une allure sigmoïde identique à celles déjà obtenues avec H_2S mais la réaction dans les conditions fixées débute à 320°C. Le point d'inflexion se situe toujours au même degré d'avancement quelle que soit la température ($\xi = 0,18$).

D'autre part, les bouleversements morphologiques déjà constatés par microscopie électronique demeurent [[5], [6]]. Il est donc possible d'avancer les mêmes hypothèses que celles précédemment exposées [6] et d'admettre que le processus prépondérant est la réaction interfaciale externe pendant toute la durée de la transformation.

Les courbes $\xi = f(t)$ s'interprètent alors :

a. Avant le point d'inflexion par le premier terme de l'équation générale des lenteurs ([9]) :

(I) $$t = \frac{r''_0}{k_A M(\Delta - 1)} \left\{ [1 + (\Delta - 1)\xi]^{\frac{1}{3}} - 1 \right\}.$$

b. Après le point d'inflexion en tenant compte de la modification

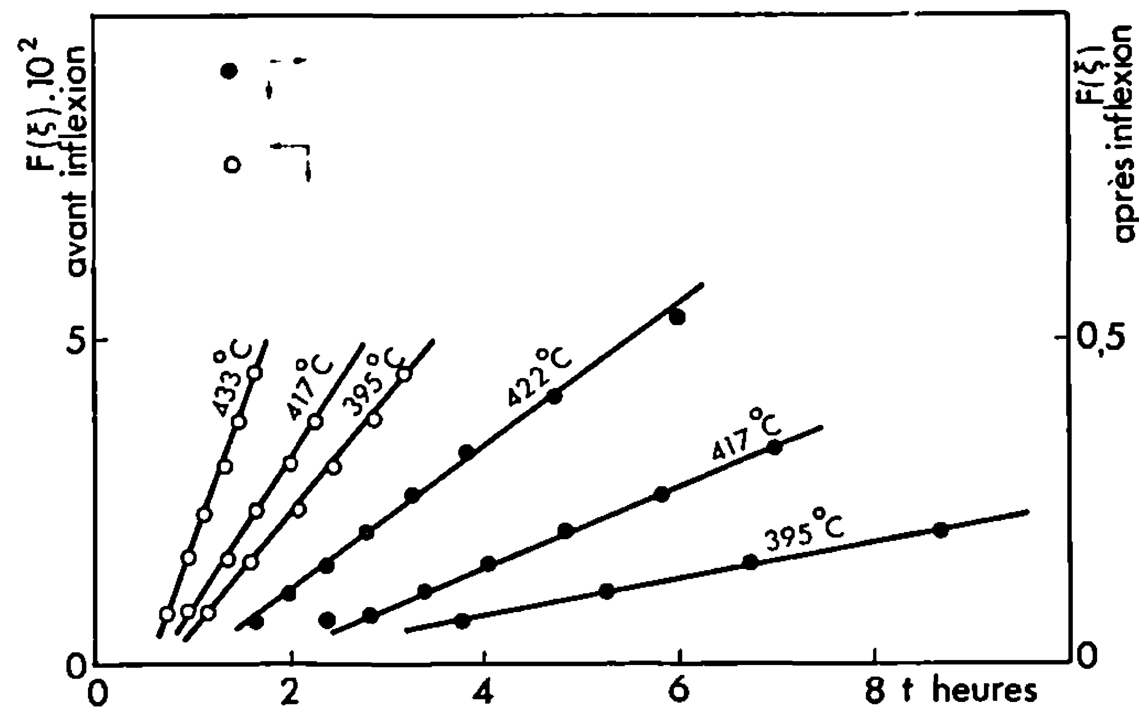


Fig. 2. — Transformées I et II.

morphologique provoquée par la structure lamellaire du sulfure par une loi qui tient compte de la variation de l'interface « active »,

(II) $$t = \frac{1}{k}\left[1 - (1 - \xi)^{\frac{1}{3}}\right].$$

Ces deux transformées [(I) et (II)] sont linéaires (*fig.* 2) dans leurs domaines respectifs d'application.

Le calcul de l'énergie d'activation, soit à partir de la pente des transformées, soit à l'aide des vitesses instantanées, à même degré d'avancement, donne une valeur constante ($E = 32 \pm 3$ kcal.M^{-1}). Ce critère et l'affinité ([10]) qui existe entre les différentes courbes $\xi = f(t)$ indique bien que nous avons affaire à un mécanisme unique qui règle la vitesse globale de la transformation, modulé par le mode d'édification morphologique ([11]).

Il faut cependant noter qu'à $T > 460°C$ la réaction, tout en conservant les mêmes caractéristiques, possède une énergie d'activation beaucoup plus faible (11 kcal.M^{-1}) et cela pour toute la transformation. Nous n'avons pas pu, jusqu'à présent, justifier ce phénomène.

En conclusion, le présent travail montre que la sulfuration du tungstène par le soufre s'effectue suivant les mêmes processus que celle réalisée sous

pression de sulfure d'hydrogène. Les lois cinétiques et les caractéristiques morphologiques demeurent. Le processus interfacial externe conserve la même énergie d'activation pour T < 460°C et ce résultat montre que la dissociation du sulfure d'hydrogène et la désorption de l'hydrogène n'interviennent ni sur la vitesse de réaction ni sur les mécanismes mis en jeu.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) J. BENARD, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 2, 1962.
(2) K. HAUFFE et A. RHAMEL, *Z. Phys. Chem.*, 1, 1952, p. 199.
(3) S. MROWEC et T. WERBER, *Chem. Anal. Polska*, 7, 1962, p. 665.
(4) A. DAVIN, *Cobalt*, 30, 1966, p. 19.
(5) F. LE BOETE, *Thèse 3e cycle*, Dijon, 1969.
(6) F. LE BOETE, C. MATHIRON, S. TOESCA, D. DELAFOSSE et J. C. COLSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3869.
(7) M. LAMBERTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(8) J. C. COLSON, D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 146.
(9) L. BARTOWSKA, C. CERNY et A. KOCHANOVSKA, *Coll. Czeck. Chem.*, 31, 1966, p. 1439.
(10) A. PACAULT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 383.
(11) P. BARRET, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 944.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Analyse théorique du fonctionnement d'une électrode poreuse à structure variable.* Note (*) de MM. **Maurice Comtat, Jean-Pierre Riba** et **Jean Mahenc**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie le comportement d'une électrode poreuse dont la structure varie par suite de la consommation d'un corps solide incorporé.

Les théories développées pour rendre compte du fonctionnement des électrodes poreuses ne font en général pas intervenir les modifications possibles de structure de l'électrode en cours de marche. Notons cependant Alkire, Grens et Tobias ([1]) qui proposent une théorie pour les électrodes dont la structure varie par suite de la dissolution anodique du métal constitutif. Nous étudions dans la suite le fonctionnement d'une électrode poreuse d'épaisseur l, totalement immergée dans une solution électrolytique non agitée, saturée en réactif R et formée au début de l'utilisation d'une phase solide métallique (I), inactive vis-à-vis du milieu, et d'une seconde phase solide (II), non conductrice, entièrement constituée de réactif R.

Cette électrode, considérée comme un système macroscopiquement pseudo-homogène à cause de la répartition uniforme des phases I et II dans l'ensemble de l'électrode, est placée dans une cellule à température régulée, de géométrie telle que le champ électrique soit uniforme, que l'extraction de courant, ainsi que le transfert de matière, se fassent perpendiculairement à la face frontale avec possibilité de négliger les effets de bord.

Cette électrode répond à trois exigences :

— la résistivité de la phase métallique est très faible devant la résistivité de la phase électrolytique;

— le profil de concentration dans la solution électrolytique au sein des pores n'est pas modifié par la réaction électrochimique tant que le composé R n'a pas été totalement consommé en un point;

— la seule réaction ayant lieu est une réaction électrochimique qui transforme R en P', produits solubles dans la solution électrolytique et qui ne perturbent ni la résistivité, ni les conditions de saturation de la phase électrolytique.

Le système ainsi défini obéit à trois lois :

1° la loi de vitesse de la réaction électrochimique; par exemple :

$$i = i_0 \mathcal{A} \left\{ \left[\frac{\mathrm{R}}{\mathrm{R}_s}\right] \exp \frac{\alpha n_a \mathcal{F} \eta}{\mathrm{RT}} - \left[\frac{\mathrm{P'}}{\mathrm{P'}_s}\right] \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n_a \mathcal{F} \eta}{\mathrm{RT}}\right] \right\},$$

applicable en un plan d'abscisse x parallèle à la face frontale, avec : i, intensité; i_0, courant d'échange; $\mathcal{A}$, surface de l'électrode; α, coefficient de trans-

fert; n_a, nombre d'électrons échangés dans l'étape lente du processus; R_s et P'_s, concentration des réactifs et des produits au sein de la solution électrolytique; R et P', concentration des réactifs et des produits à la surface de la phase I; η, surtension.

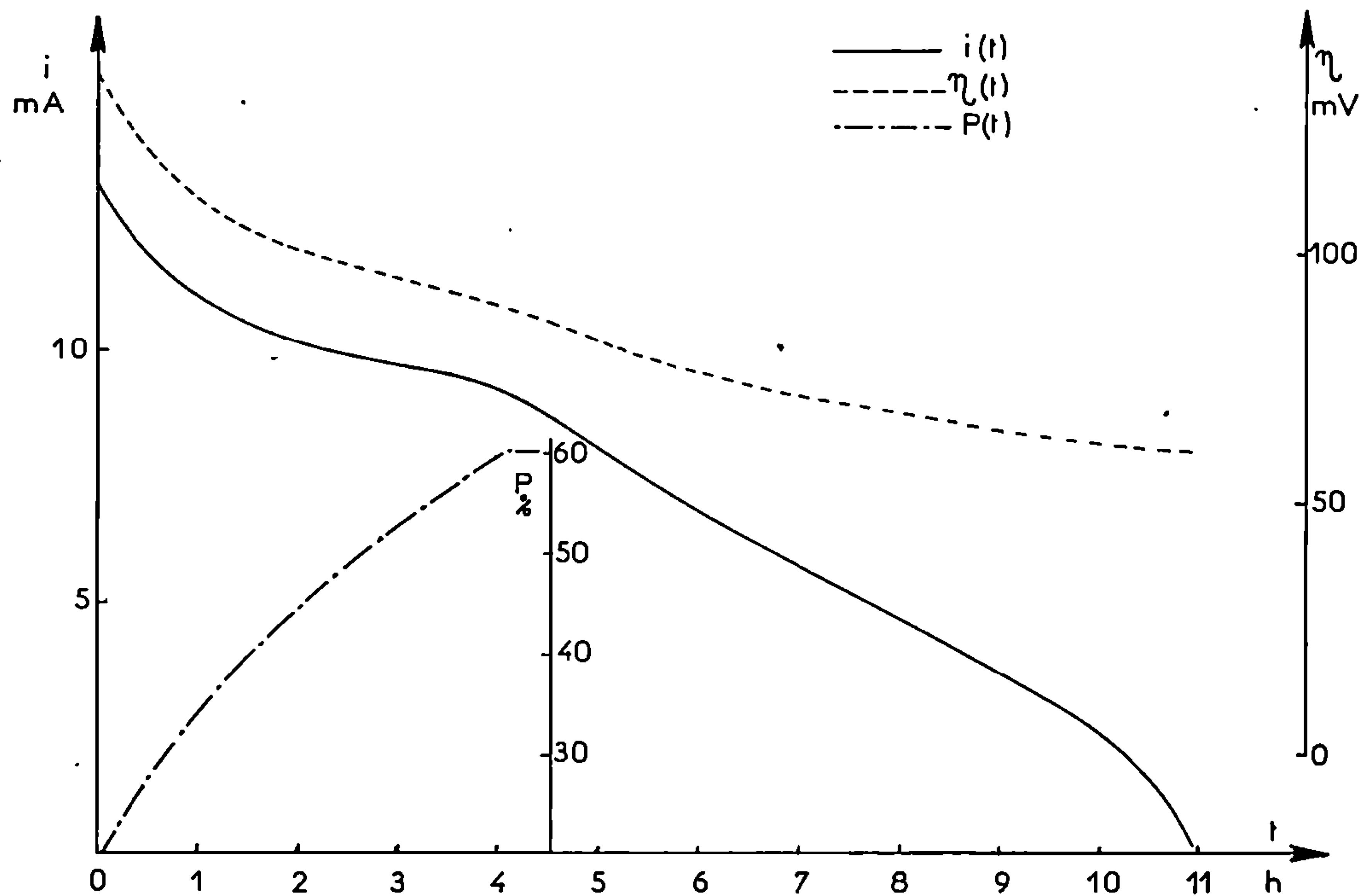


Fig. 1.

Compte tenu de nos hypothèses, cette loi devient, pour une électrode de section unité (1 cm²) :

$$(1)\qquad \frac{\partial i(x,t)}{\partial x} = i_0 S\left[\exp\left(\frac{\alpha n_a \mathcal{F}}{RT}\eta(x,t)\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n_a\mathcal{F}}{RT}\eta(x,t)\right)\right],$$

où S est la surface spécifique; soit encore

$$\frac{\partial i(x,t)}{\partial x} = B\left[\exp C\eta - \exp - C_1\eta\right];$$

2° la loi d'Ohm appliquée à l'électrolyte au sein de l'électrode :

$$(2)\qquad \frac{\partial \eta(x,t)}{\partial x} = \frac{\rho q}{P(x,t)} i(x,t) = \frac{A}{P} i,$$

ρ, résistivité de la solution électrolytique; q, facteur de tortuosité; P, porosité de l'électrode;

3° la loi de conservation de la masse :

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{M}{s.n\mathcal{F}} \frac{\partial i(x, t)}{\partial x} = D \frac{\partial i}{\partial x}, \tag{3}$$

M, masse moléculaire de R; *s*, masse spécifique de R; *n*, nombre d'électrons échangés dans la réaction globale.

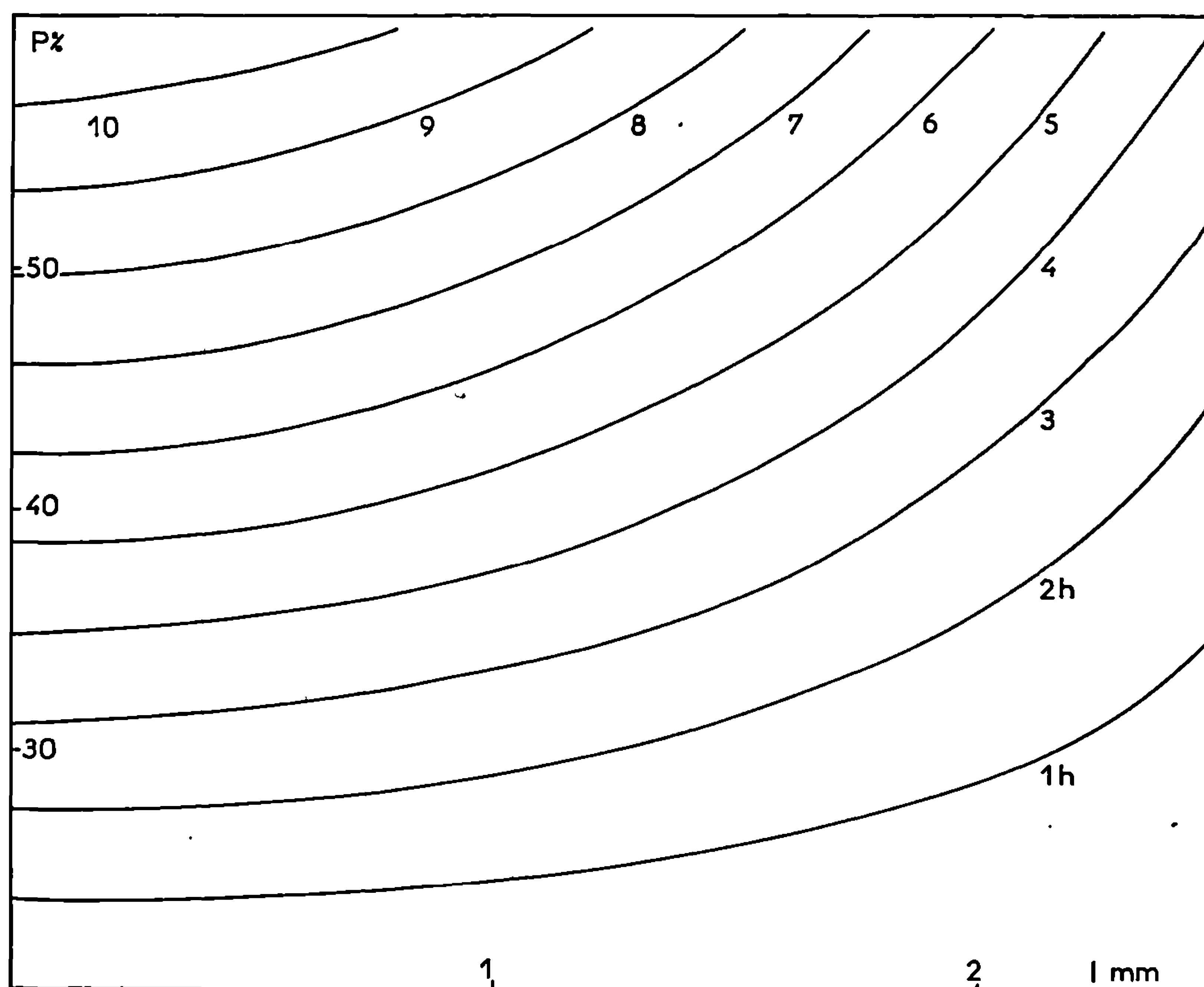


Fig. 2.

Conditions initiales et aux limites :

$$P_1 < P(x, t) < P_2 \Rightarrow i(o, t) = o \quad \text{et} \quad \eta(o, t) = \eta_{AR};$$

$$P = P_2 \Rightarrow \frac{\partial i}{\partial x} = o;$$

P_1, porosité initiale; P_2, porosité après consommation totale de R; η_{AR}, surtension de la face postérieure qui est la grandeur régulée.

On remarque que la connaissance d'une valeur P de la porosité au temps t_k transforme les deux premières équations en un système d'équations différentielles ordinaires de la variable x seule; le fait d'imposer la surtension de la face postérieure conduit à un problème à conditions initiales. La solution du système des trois équations différentielles est obtenue numérique-

ment par la méthode de Runge, Kutta et Gill en adoptant deux pas de calcul pour les variables x et t.

Les résultats correspondant à un ensemble de valeurs des différentes constantes sont groupés sur les figures 1 et 2 [2]; sur la figure 1 on a porté les valeurs de l'intensité débitée et du potentiel de la face frontale en fonction du temps de fonctionnement; on remarque la rupture dans la courbe $i = f(t)$ à partir de l'instant où la totalité du composé R est consommée au plan d'abscisse $x = l$; sur la figure 2 est portée la variation de la porosité au sein de l'électrode pour différents temps de fonctionnement de l'électrode; on notera l'altération plus importante de la structure pour les valeurs de x voisines de l et le déplacement du « front de consommation totale de R ».

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) R. C. ALKIRE, E. A. GRENS et C. W. TOBIAS, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 1328.

(2) Les différentes courbes représentées sur les figures 1 et 2 correspondent aux valeurs suivantes : $A = 12,7\ \Omega.\text{cm}$; $C_1 = 19,5\ V^{-1}$; $P_2 = 60\ \%$; $P_1 = 20\ \%$; $C = 19,5\ V^{-1}$; $D = 3,46.10^{-4}\ \text{cm}^3/\text{Cb}$; $l = 2,5$ mm; $\eta_{AR} = 0,060\text{V}$; $B = 10^{-2}\ \text{A/cm}^3$.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
et Électrochimie,
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination du potentiel de charge nulle de l'électrode d'or en présence d'adsorption spécifique de l'anion chlorure par les courbes capacité différentielle-potentiel.* Note (*) de M. **Jean Clavilier** et Mme **Nguyen Van Huong**, présentée par M. Georges Champetier.

On met en évidence l'adsorption spécifique des ions Cl^- sur l'électrode d'or. Le potentiel de charge nulle qui ne peut être déterminé directement sur les courbes C(V) est calculé à l'aide de ces courbes.

Lorsqu'un électrolyte présente à l'électrode une adsorption spécifique forte de l'un de ses ions, l'anion par exemple, on ne peut mettre directement en évidence le potentiel de charge nulle par le minimum des courbes capacité différentielle-potentiel C(V). Grahame et coll. [1] en ont donné une méthode de détermination, pour le mercure en présence d'adsorption spécifique de l'anion, à l'aide des courbes C(V). En appliquant cette méthode au cas du système or-chlorure de potassium, une valeur du potentiel de charge nulle a été déterminée pour chaque concentration d'électrolyte. Les courbes C(V) du système or-chlorure de potassium sont très différentes de celles déjà étudiées avec d'autres électrolytes : KNO_3 [2], NaF [3], la différence est attribuée à l'adsorption spécifique des ions Cl^- sur l'or. Les cas d'inhibition des deux réactions que nous allons envisager peuvent s'expliquer qualitativement par ce phénomène. La réduction de l'oxygène dissous dans une solution de chlorure de potassium (*fig.* 1, courbe II *a*) commence avec un retard de 80 mV par rapport à la réduction dans une solution de fluorure de sodium de même concentration pour laquelle les ions F^- ne sont pas spécifiquement adsorbés. Sur la figure 1, on voit également qu'il est possible de former l'oxyde d'or superficiel dans des solutions de chlorure de potassium de concentration inférieure à 10^{-2} M (courbe II *b*). Une étude détaillée du pic d'oxydation montre que l'oxyde se forme dans ce cas entre + 0,95 et + 1,0 V e. c. s. entraînant l'arrêt de la réaction d'oxydation des chlorures, alors que dans les mêmes conditions l'oxyde superficiel se forme vers + 0,60 V e. c. s. dans une solution de fluorure de potassium.

Les courbes C(V), qui ont été obtenues en régime potentiodynamique selon une méthode déjà décrite [4], permettent en principe une étude quantitative de l'adsorption spécifique des ions Cl^- dans tout le domaine de polarisation. Au début de chaque expérience, on effectuait quelques cycles de polarisation avec formation et réduction de l'oxyde superficiel, l'électrode immergée dans une solution de chlorure de potassium aérée et non agitée. La solution était ensuite désaérée par un barbotage d'argon et les courbes C(V) étaient enregistrées. Dans les solutions désaérées de concentration supérieure à 10^{-2} M on ne peut pas former l'oxyde superficiel, sur la courbe intensité-potentiel on remarque uniquement le courant

capacitif et le début du dégagement d'hydrogène car on a fixé impérativement la borne anodique avant l'oxydation des ions Cl^- pour éviter une contamination de la solution (*fig.* 1, courbe II *c*). Ce cas est différent de celui des solutions de fluorure de sodium pour lesquelles l'oxyde superficiel se formait et se réduisait à chaque cycle (*fig.* 1, courbe I *b*) quelle que soit la concentration de l'électrolyte. Dans le cas où l'oxyde superficiel ne se forme pas, les courbes C(V) relevées dans les deux sens de balayage

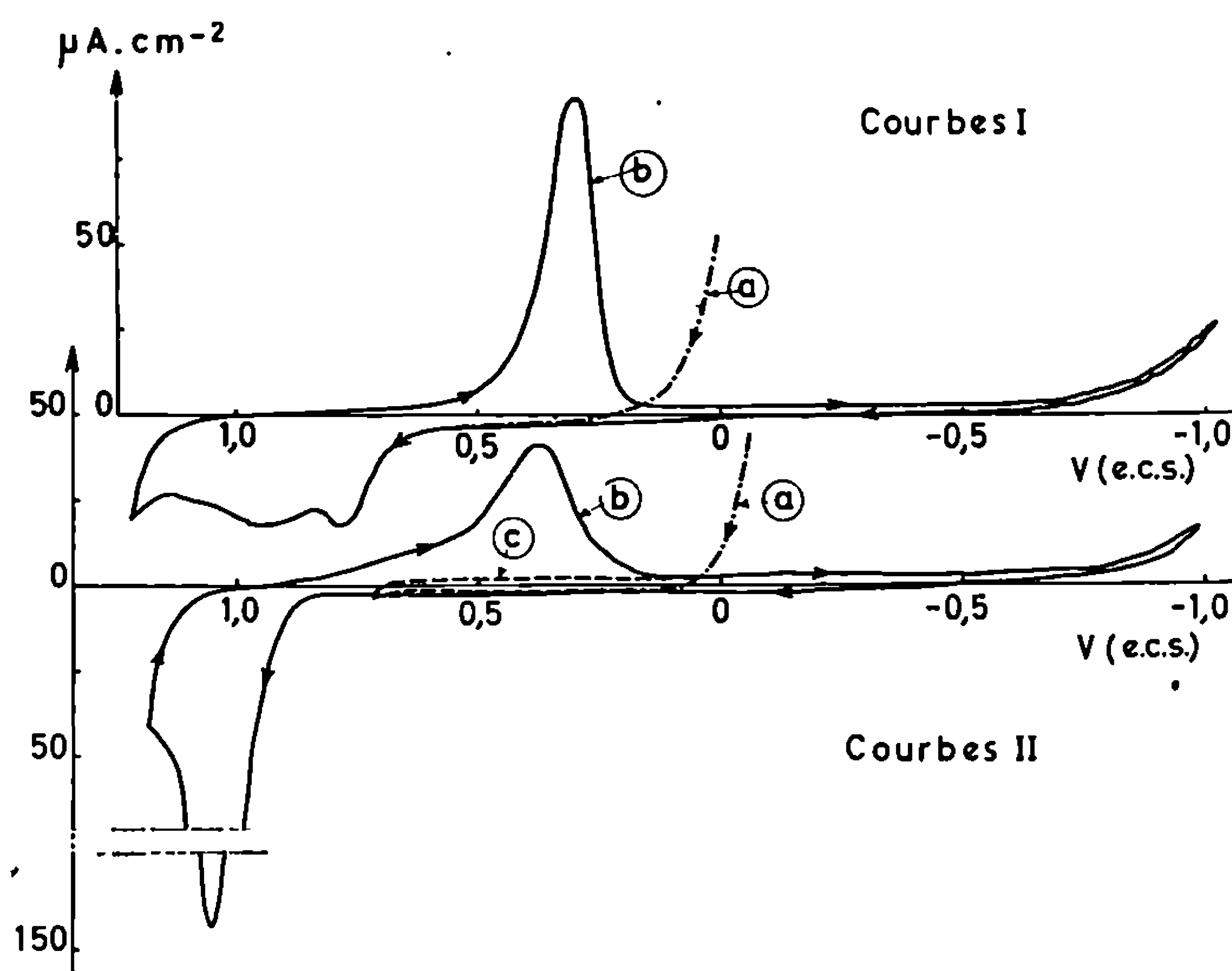


Fig. 1. — Courbes I(V) potentiodynamiques.

(I) : (*a*) réduction d'oxygène NaF 5.10^{-3}M; (*b*) NaF 5.10^{-3}M solution désaérée.
(II) : (*a*) réduction d'oxygène KCl 5.10^{-3}M; (*b*) KCl 5.10^{-3}M solution désaérée; (*c*) KCl 0,1 M.

coïncident dans la plus grande partie du domaine de polarisation aux vitesses de balayage inférieures à 15 mV.s⁻¹, les écarts sont observés dans la partie médiane des courbes, ils sont d'environ 4 %. En augmentant la vitesse de balayage l'irréversibilité apparaît. Les courbes C(V), au contraire de ce qui a été décrit avec NaF [3], sont peu sensibles au régime d'agitation de la solution, ce qui indiquerait que les traces d'impuretés présentes ne peuvent perturber l'équilibre d'adsorption entre les ions Cl^- et le métal. La figure 2 montre l'influence de la fréquence du signal sinusoïdal de mesure sur les valeurs de la capacité calculée [4], la fréquence supérieure limite a été fixée à 120 Hz en raison des valeurs élevées atteintes par la capacité différentielle, afin que l'approximation adoptée dans [4] soit valable. La dispersion avec la fréquence, de 15 à 120 Hz, est faible dans une grande partie du domaine de polarisation, elle est de 12 % dans la zone du maximum cathodique et 6 % dans celle du maximum anodique. L'influence de la concentration est représentée sur la figure 3. La dispo-

sition des courbes et les valeurs de la capacité différentielle dans la partie extrême du domaine cathodique coïncident avec celles d'autres électrolytes NaF ([3]), KNO_3 ([2]). Ce fait permet, dans une première approximation, de confondre les courbes C(V) obtenues avec un sel de sodium ou de potassium sans que l'erreur ainsi commise soit supérieure aux erreurs de mesure et de conclure également à l'absence vraisemblable d'adsorption spécifique des cations K^+ et Na^+. Dans la zone de potentiel intermédiaire [— 0,75 + 0,25 V (e. c. s.)], le déplacement anodique des courbes et surtout l'absence d'apparition d'un minimum avec l'accroissement de la dilution sont des faits analogues à ceux qu'on observe sur les courbes C(V) d'une électrode de mercure, siège d'une adsorption spécifique des anions. Au contraire, l'existence d'un second maximum plus anodique suivi d'une forte diminution de la capacité différentielle dans le domaine anodique représente une configuration des courbes C(V) qu'on n'observe pas avec l'électrode de mercure. Cette portion de courbe pourrait s'interpréter comme l'approche du recouvrement maximal de la surface de l'électrode par les ions Cl^- spécifiquement adsorbés. Le potentiel de charge nulle est déduit de ces courbes (*fig.* 3) par la méthode VII de Grahame et coll. ([1]). Les courbes du fluorure de sodium ([3]) pour lesquelles on localise le potentiel de charge nulle au minimum de capacité permettent de calculer à chaque concentration la densité de charge superficielle de l'électrode dans une zone où il n'y a pas adsorption spécifique des différents ions de ces électrolytes; cette condition semble remplie à — 1 V (e. c. s.). Cette valeur de la charge, supposée égale pour les deux électrolytes de même concentration, est utilisée pour intégrer par rapport au potentiel les courbes C(V) du chlorure de potassium et trouver le potentiel pour

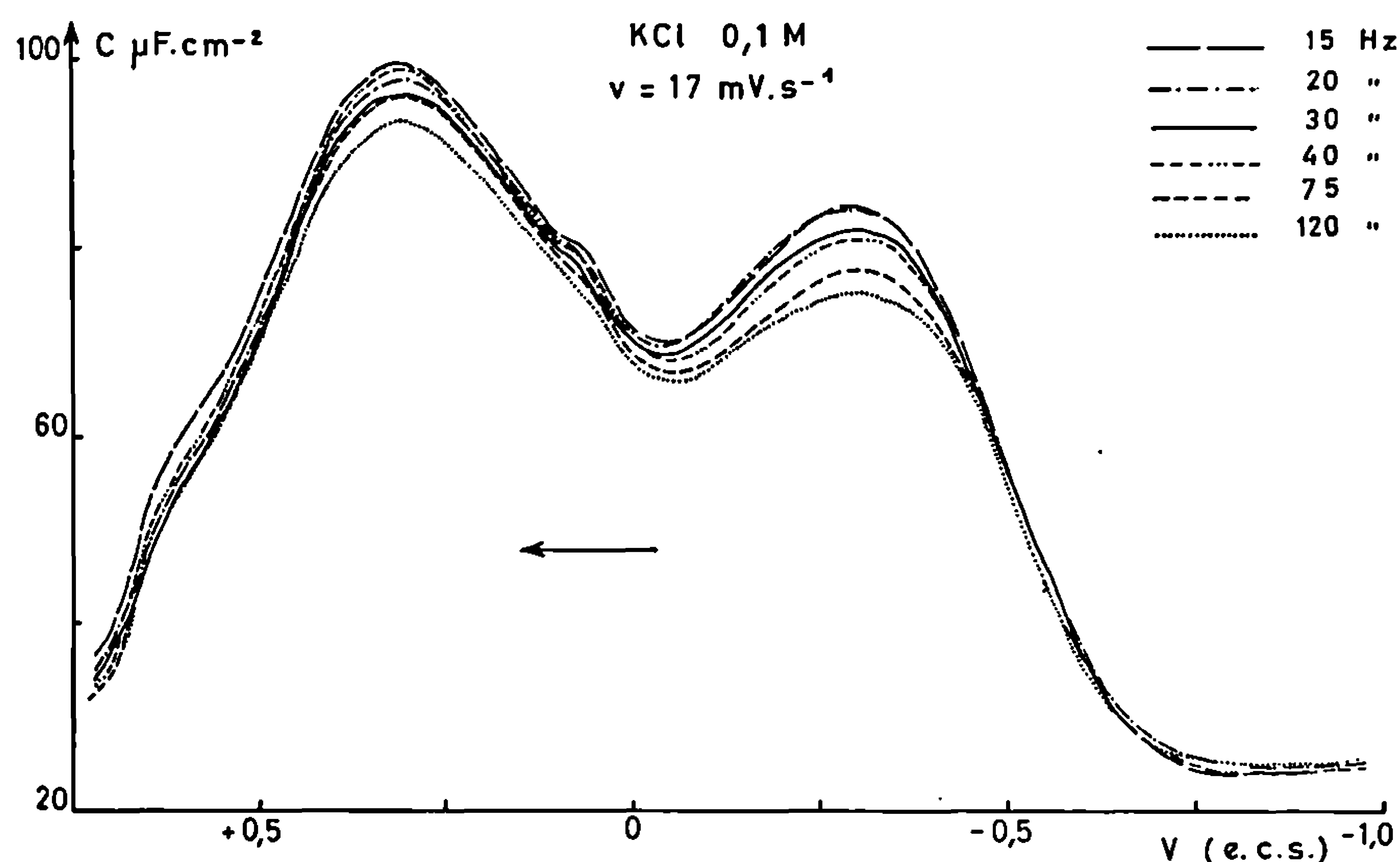


Fig. 2.

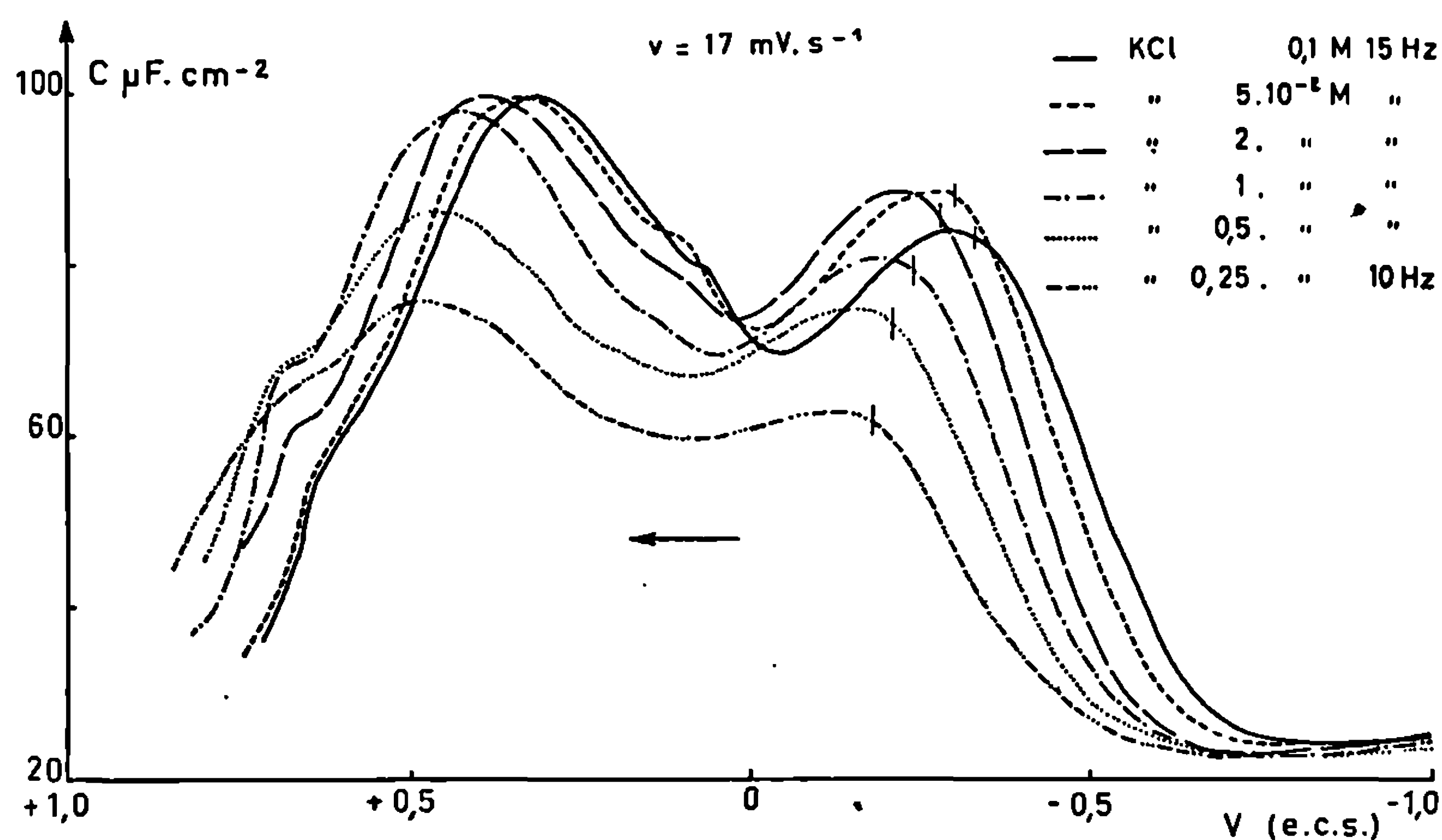


Fig. 3.
Les traits verticaux indiquent les potentiels de charge nulle.

lequel la charge superficielle est nulle. Le tableau résume les résultats obtenus. Les causes d'erreurs ont essentiellement pour origine l'imprécision

Concentration c (M).........	2,5.10⁻³.	5.10⁻³.	10⁻².	2.10⁻².	5.10⁻².	0,1.
$V_{q=0}$ (e. c. s.).....	—0,18	—0,21	—0,24	—0,27	—0,30	—0,33

initiale du potentiel de charge nulle, la dispersion de la capacité avec la fréquence (le calcul fait à 15 et 120 Hz conduit à une erreur de 7 mV), les potentiels de jonction qui sont assez faibles avec des électrolytes comme KCl et NaF ([5]) dont il n'est pas tenu compte dans ces résultats. L'incertitude sur le potentiel calculé ($V_{q=0}$) est estimée à $\pm$ 0,02 V, notons cependant que les incertitudes sur les différences entre les valeurs du tableau sont beaucoup plus faibles et qu'il existe une relation linéaire entre ces valeurs et log c dont la pente est de 90 mV. Le potentiel de charge nulle déterminé par décapage mécanique ([6]) dans une solution KCl 0,1 M est de — 0,32 V (e. c. s.).

(*) Séance du 9 mars 1970.

([1]) D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. I. Cummings et M. A. Poth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1207.
([2]) J. Clavilier et Nguyen Van Huong, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 207.
([3]) J. Clavilier et Nguyen Van Huong, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 736.
([4]) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
([5]) D. C. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2093.
([6]) D. D. Bode Jr, T.N. Andersen et H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 792.

(*Laboratoire d'Électrolyse, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'influence des impuretés chimiques superficielles lors de la formation des figures d'attaque obtenues par action de l'iode en solution sur le fer, le nickel et le cobalt.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Kauffmann**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le caractère électrochimique du mécanisme de formation des figures d'attaque obtenues par action de l'iode en solution dans les solvants organiques est exposé dans différents cas de contamination de la surface.

Nous avons montré précédemment [(1), (2)] l'influence déterminante de l'état de la surface sur la formation des figures de corrosion obtenues par action de l'iode dans les solvants organiques sur les métaux de la triade du fer. Dans le présent travail, nous avons cherché à déterminer l'influence d'impuretés chimiques introduites systématiquement soit :

1° par vaporisation sous vide de différents métaux sur l'échantillon à étudier;

2° par rinçage des échantillons après polissage électrolytique dans de l'eau contenant des traces des ions d'un métal étranger ;

3° par introduction d'une faible quantité d'acide dans la solution d'attaque (ions H^+).

Dans le premier cas, nous avons vaporisé sous un vide de l'ordre de 5.10^{-6} Torr différents métaux sur des échantillons de nickel « électro » poli chimiquement (3). Une grille de microscopie électronique (en cuivre) était déposée sur l'échantillon de telle sorte que le film métallique mince ne recouvre pas toute la surface mais soit réparti selon des carrés correspondant aux trous de la grille. Les échantillons étaient ensuite attaqués dans des solutions titrant 0,25 g d'iode pour 100 cm^3 de méthanol. Les résultats obtenus sont mis en évidence par la figure 1, correspondant à un échantillon sur lequel on a vaporisé du zinc. On voit que l'attaque s'est faite de façon préférentielle sur les plages métallisées alors qu'au contraire les parties non soumises à la métallisation sont très peu attaquées. Des résultats identiques ont été obtenues en vaporisant du plomb ou du cuivre.

L'utilisation du nickel poli électrolytiquement dans un bain acétoperchlorique avant métallisation ne permet pas de retrouver ces résultats. De même, nous n'avons pas pu observer le phénomène analogue avec le fer poli électrolytiquement, par contre le cobalt poli électrolytiquement donne des résultats comparables. On peut supposer que le fer et le nickel poli électrolytiquement possèdent un état de surface particulier qui ne

permet pas au phénomène de se manifester (probablement la présence d'une couche d'oxydation anodique non négligeable). L'expérience suivante semble d'ailleurs le confirmer. Si un échantillon de nickel poli électrolytiquement est soumis à un bombardement ionique suivi d'une vaporisation de Zn sans remise à l'air de l'appareil où l'on fait la manipulation, on retrouve un résultat semblable à celui que nous venons de décrire pour le nickel poli chimiquement.

La seconde méthode de contamination a été appliquée a du fer Armco poli électrolytiquement dans le bain de Jacquet. L'échantillon était sorti

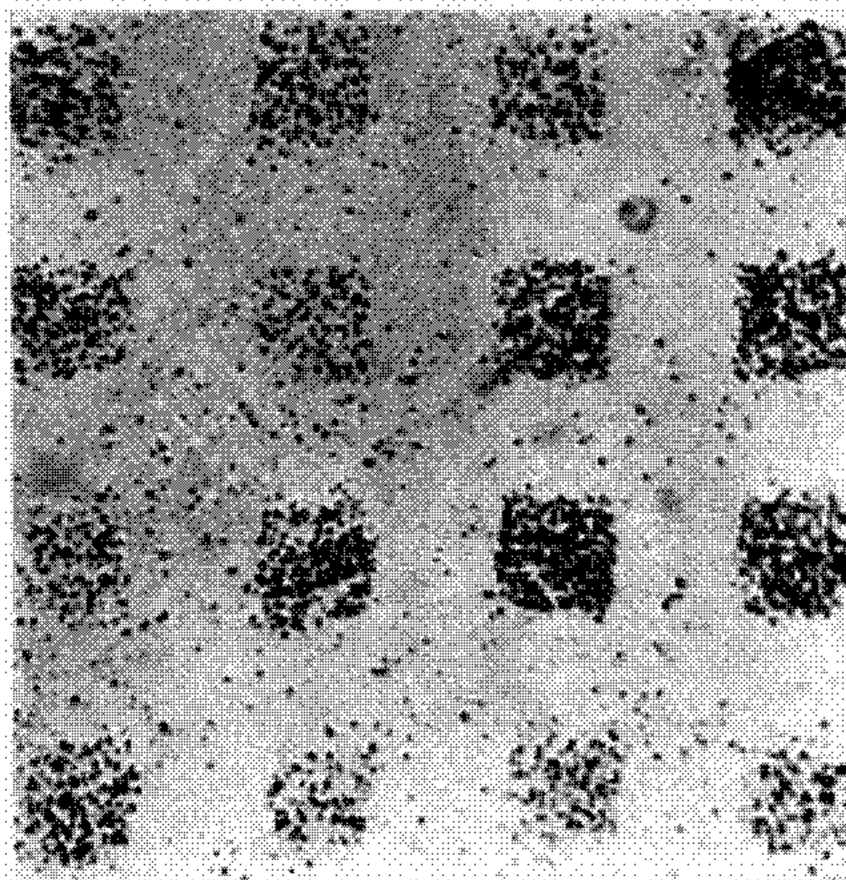


Fig. 1. — Nickel électro attaqué 10 mn dans une solution de 0,25 g d'iode pour 100 cm^3 de méthanol, après vaporisation de Zn (G × 175).

sous tension de la cellule de polissage de la manière habituelle mais immédiatement rincé dans de l'eau distillée contenant des traces d'ions Co^{++} (entre 10^{-4} et 10^{-8} ion/l) puis séché et attaqué par des solutions d'iode soit dans l'acétate d'éthyle soit dans les alcools méthylique ou éthylique. On obtient alors des figures d'attaque petites et très nombreuses, réparties préférentiellement sur les émergences de dislocations du métal. Un détail important à noter est que si après polissage électrolytique l'échantillon est d'abord rincé à l'eau distillée pure, séché, puis trempé dans une solution contenant des traces d'ions Co^{++} le phénomène précédent ne se manifeste plus, la répartition des figures d'attaque redevient indépendante des dislocations. Il est probable que ce phénomène est dû à la décoration des émergences de dislocations par le cobalt qui se trouve réduit par le fer au degré d'oxydation zéro. Si l'échantillon est mis à l'air avant la contamination la formation d'une couche superficielle d'oxyde empêche proba-

blement l'échange électronique entre le fer et les ions Co^{++}. La présence d'atomes de cobalt sur les émergences de dislocations entraîne la formation de micropiles qui sont alors le siège d'une attaque préférentielle.

La troisième méthode de contamination a consisté en l'introduction de traces d'acide (HCl, HNO_3, $HClO_4$) dans la solution d'attaque. Les concentrations utilisées étaient de l'ordre de 10^{-5} ion-g/l (par exemple 10 µl d'acide chlorydrique fumant dans 2 cm³ d'une solution à 0,5 g d'iode pour 100 cm³ de méthanol). Le métal utilisé était du fer Armco poli électrolytiquement puis attaqué 5 mn dans la solution, la formation de

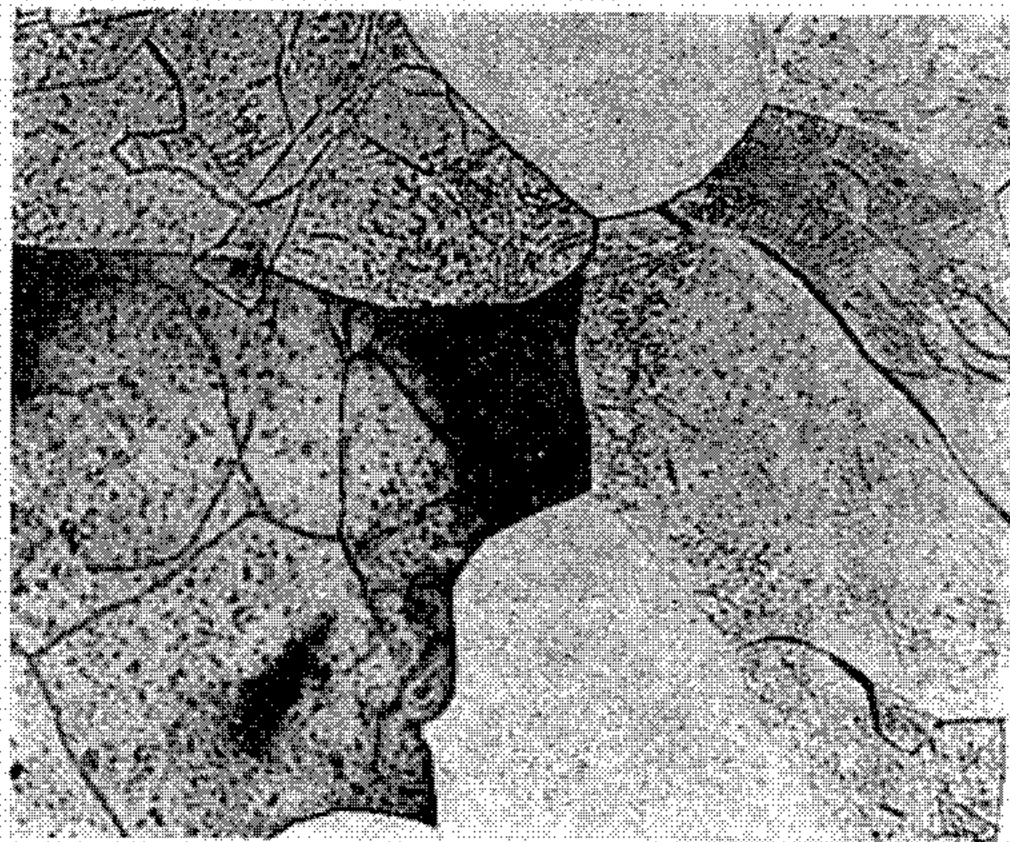


Fig. 2. — (G × 200).

figures profondes demi-dodécaédriques que nous avons décrite antérieurement était ici encore inhibée et on notait l'apparition de très petites figures réparties sur les réseaux de dislocations (*fig.* 2).

Ces résultats mettent bien en évidence le caractère électrochimique du mécanisme de formation des figures de corrosion. La présence d'impuretés chimiques superficielles favorise considérablement le phénomène d'attaque en des points déterminés de la surface d'un métal. Ceux-ci peuvent être dans certains cas ceux d'émergences des dislocations si les impuretés ont tendance à s'y fixer ce qui survient probablement avec les protons ou avec les ions susceptibles d'être réduit en ces points précis. Rappelons que des travaux antérieurs [(4) à (7)] avaient déjà montré que les dislocations décorées par des impuretés était le siège d'une attaque préférentielle. Dans ces cas, la décoration étaient obtenue par diffusion à chaud des impuretés contenues dans le métal.

Lors de la vaporisation sous vide d'une couche métallique de plusieurs centaines d'angströms, dans nos expériences de métallisation, l'épaisseur

de la couche est telle que les dislocations ne semblent plus être des centres préférentiels d'attaque.

(*) Séance du 2 février 1970.

([1]) J. P. KAUFFMANN et J. BARDOLLE, *Comptes-rendus*, 266, série C, 1968, p. 760.
([2]) J. P. KAUFFMANN et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 165.
([3]) W. J. Mc G. TEGART, *The electrolytic and chemical polishing of Metals*, Pergamon Press, p. 102.
([4]) G. WYON et P. LACOMBE, *Rept. Conf. on Defects in Crystalline Solids*, London, 1954, (1955), p. 187.
([5]) J. J. GILMAN, *J. Metals*, 8, 1956, p. 998.
([6]) F. W. YOUNG Jr., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 5, 1960, p. 190.
([7]) P. LACOMBE, *The surface chemistry of metals and semiconductors*, ed. by Gatos, Wiley p. 244-284.

*(Faculté des Sciences d'Orléans,
Laboratoire de Chimie des Solides,
45-Orléans-La Source, Loiret.)*

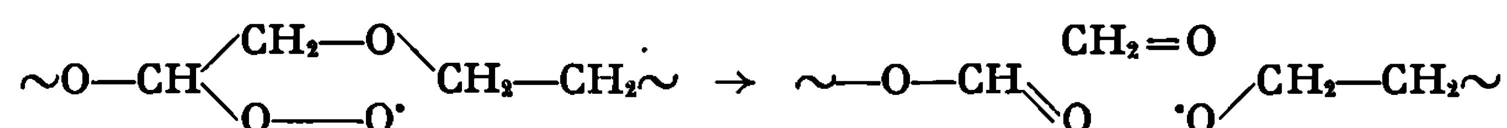
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Utilisation de l'oxygène* 18 *dans l'étude du mécanisme de la dégradation oxydante du polyoxyéthylène à* 25°C. Note (*) de MM. **Christian Decker** et **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

L'emploi de $^{18}O_2$ et de la technique d'amorçage par irradiation γ de solutions diluées a permis de prouver que l'auto-oxydégradation du polyoxyéthylène observée à 25°C est explicable par la décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyles secondaires suivant un mécanisme avec état de transition hexagonal.

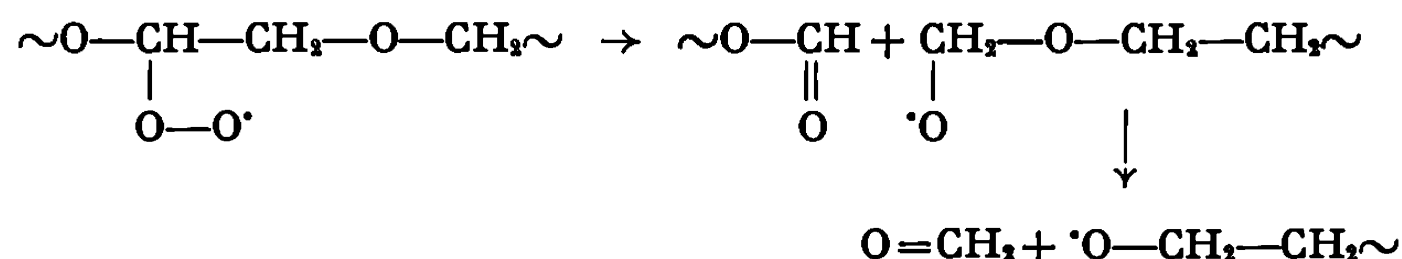
L'auto-oxydation du polyoxyéthylène à 25°C est caractérisée par le fait qu'une dégradation produisant des coupures de macromolécule accompagne l'hydroperoxydation, sans période d'induction mesurable. Des études cinétiques ont été réalisées au laboratoire en amorçant l'auto-oxydation du polymère par irradiation $\gamma(^{60}Co)$ de ses solutions dans le chloroforme [(1), (2), (5)] et dans l'eau [(2), (3), (4)]. Elles ont montré que la dégradation obéit à un processus de réactions en chaînes et qu'elle peut être interprétée par l'existence d'un mode de décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyles secondaire $PO_2^{\bullet}$.

Connaissant la nature et la cinétique de formation des produits primaires de cette auto-oxydégradation (formaldéhyde et fragments lourds terminés par un ester formique ou par un alcool primaire), la décomposition des $PO_2^{\bullet}$ peut être décrite de deux manières cinétiquement équivalentes :

— en une seule étape, par un mécanisme de décomposition avec état de transition hexagonal :

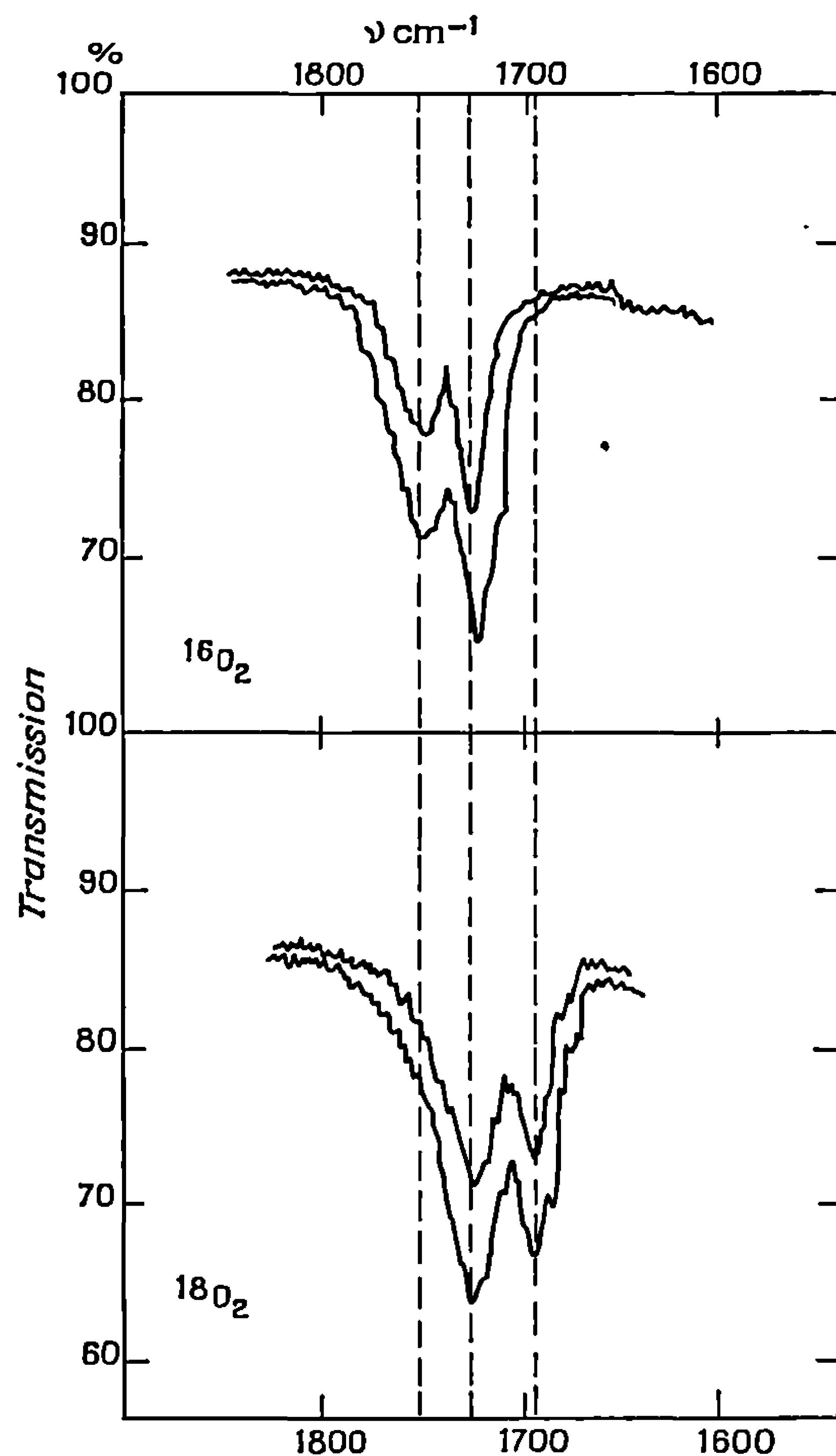


— en deux étapes, par un mécanisme de décomposition quadrangulaire suivi de la décomposition rapide du radical α-alcoxyalcoxyle :



Du point de vue chimique, les deux hypothèses ne sont pas équivalentes : l'origine de l'oxygène du formaldéhyde est la chaîne polymérique dans le premier cas et l'oxygène de peroxydation dans le second. Il était donc *a priori* possible de répéter les expériences d'auto-oxydation du polymère

en atmosphère $^{18}O_2$ afin de voir si $^{18}O_2$ entrerait ou non dans la constitution du groupe carbonyle du formaldéhyde. Sachant [6] que le remplacement de ^{16}O par ^{18}O dans le groupement carbonyle se traduit par un déplacement isotopique d'environ — 30 cm^{-1} de la vibration de valence $\nu(C=O)$



Spectres d'absorption infrarouge du polyoxyéthylène irradié en solution chloroformique en présence de $^{16}O_2$ ou $^{18}O_2$.
Durée d'irradiation : 50 et 96 h.
Débit de dose : 125 rd/mn.

l'utilisation de la spectrophotométrie infrarouge devait permettre de résoudre le problème posé.

Conditions expérimentales. — On a utilisé un échantillon de polymère Hoechst « Polyäthylenglycol » $M_n = 12\,500$, purifié par dissolution dans le méthanol et précipitation par l'éther éthylique. Pour éviter les réactions d'échange isotopique, les irradiations γ ont été faites dans le chloroforme.

Les solutions de polymère (3 g/100 cm^3) ont été dégazées en répétant le cycle congélation-pompage(10^{-4} Torr)-fusion. Elles étaient ensuite mises en communication avec le réservoir de $^{18}O_2$ « Miles, pureté 95 % ». La pression de l'oxygène était voisine de 0,5 atm. Les expériences témoins avec $^{16}O_2$ ont été réalisées avec des échantillons prélevés sur les mêmes solutions.

Les mesures de spectrophotométrie infrarouge ont été réalisées avec un spectrophotomètre à réseaux (« Perkin-Elmer » 125) et des cuves de 0,01 cm d'épaisseur à fenêtres en chlorure de sodium.

EXPÉRIENCES EN PRÉSENCE DE $^{16}O_2$. — Le spectre infrarouge du polymère irradié en solution chloroformique présente deux bandes d'absorption intéressantes à 1725 et 1755 cm^{-1} (*fig.*) La première correspond à l'absorption ν(C=O) des esters formiques et du formaldéhyde. La seconde a été attribuée au groupe carbonyle d'esters dans les chaînes polymériques ([1]).

EXPÉRIENCE EN PRÉSENCE DE $^{18}O_2$. — En l'absence de réaction d'échange isotopique, on peut prévoir :

— que le groupe carbonyle des esters dans les chaînes doit contenir ^{18}O, de même que celui des esters formiques, quel que soit le mécanisme de décomposition des radicaux $PO_2^{\bullet}$;

— que le groupe carbonyle du formaldéhyde contiendra ^{18}O si le mécanisme de décomposition des $PO_2^{\bullet}$ comporte un état de transition quadrangulaire, ou bien ^{16}O si ce mécanisme comporte un état de transition hexagonal.

Par conséquent, l'hypothèse de la décomposition des $PO_2^{\bullet}$ avec état de transition quadrangulaire sera compatible avec les résultats expérimentaux si le remplacement de $^{16}O_2$ par $^{18}O_2$ se traduit par une simple translation $\simeq$ — 30 cm^{-1} de l'ensemble du spectre infrarouge des groupes carbonyle. La décomposition des $PO_2^{\bullet}$ avec état de transition hexagonal suppose au contraire un modification complète de l'allure du spectre. En effet, la fréquence du groupe carbonyle du formaldéhyde restant inchangée, la translation des autres bandes doit conduire à l'apparition d'une bande d'absorption commune au formaldéhyde et aux esters dans les chaînes ($\sim$ 1725 cm^{-1}) et d'une bande propre aux esters formiques ($\sim$ 1695 cm^{-1}).

On constate sur la figure que le spectre infrarouge, obtenu après irradiation avec $^{18}O_2$, correspond au cas où seul le groupe carbonyle du formaldéhyde reste non marqué. Cet examen préliminaire des résultats suffit pour éliminer l'hypothèse de la décomposition des $PO_2^{\bullet}$ avec état de transition quadrangulaire.

Cette conclusion est confirmée par les informations suivantes :

— l'additions de faibles quantités d'eau aux solutions irradiées en présence de $^{16}O_2$ ou de $^{18}O_2$ entraîne la diminution de l'absorption de la

bande à 1725 cm^{-1}. Cette diminution s'explique aisément par la réaction très rapide d'hydratation qui transforme le formaldéhyde en méthylène glycol, sans hydrolyse appréciable des esters formiques;

— la valeur de la concentration en formaldéhyde peut être déterminée, soit à partir de la différence $D_{1725}(^{18}O_2) - D_{1755}(^{16}O_2)$ des absorptions mesurées à 1725 cm^{-1} après oxydation avec $^{18}O_2$ et à 1575 cm^{-1} après oxydation à l'air, soit de la différence $D_{1725}(^{16}O_2) - D_{1698}(^{18}O_2)$. Les résultats des calculs effectués avec $\varepsilon_{HCHO}^{1725} = 420$ $mole^{-1}.cm^{-1}$ sont en bon accord avec ceux de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse réalisée parallèlement. $\varepsilon_{HCHO}^{1725}$ a été déterminé sur des solutions étalons;

— la variation de la concentration en formaldéhyde avec la dose absorbée n'est pas linéaire contrairement à la cinétique d'accumulation des esters formiques et des esters dans les chaînes. Le phénomène s'explique par l'intervention des réactions parasites d'addition du formaldéhyde avec les hydroperoxydes et les alcools, ceux-ci étant en concentration non nulle avant irradiation (polyoxyéthylène α-ω-glycol).

En conclusion, l'interprétation des expériences réalisées sous atmosphère $^{18}O_2$ fournit la preuve que l'oxygène contenu dans le formaldéhyde provient du polymère. De ce fait, la décomposition monomoléculaire des radicaux peroxyles secondaires à 25°C doit être décrite par un mécanisme avec état de transition hexagonal restant à définir de façon plus précise.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) F. Gugumus et J. Marchal, *J. Polym. Sci.*, Part. C, 16, 1968, p. 3963.

(2) J. Marchal, *Intern. Cong. Rad. Res.*, 3, 1966, p. 327.

(3) C. Crouzet, *Thèse d'État*, Strasbourg, décembre 1966.

(4) C. Decker, *Thèse d'État*, Strasbourg, juin 1967; C. Decker et J. Marchal, *Symposium I.U.P.A.C.*, Budapest (*Kinetics and mechanism of polyreactions*), 5, 1969, p. 231.

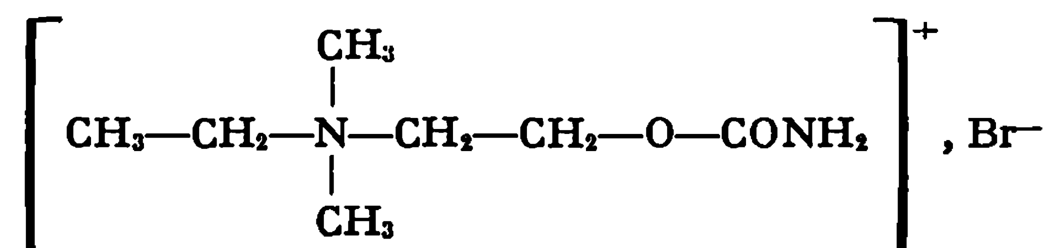
(5) J. C. Gondet, C. Crouzet et J. Marchal, *Symposium I.U.P.A.C.*, Budapest (*Kinetics and mechanism of polyreactions*), 5, 1969, p. 249.

(6) M. Halmann, S. Pinchae, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1703.

C.N.R.S., Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structures cristallines des dérivés de la carbamoylcholine. Bromure de méthyl-4 carbamoylcholine.* Note (*) de Mlle **Yvette Barrans** et M. **Jean-Pierre Bideau**, présentée par M. Jean Wyart.

Synthétisé à l'Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris ([1]), le bromure de méthyl-4 carbamoylcholine répond à la formule



Il cristallise dans le système monoclinique. La maille de symétrie spatiale P $2_1/c$ a pour paramètres :

$$a = 6,158 \pm 0,005\ \text{Å},$$
$$b = 13,994 \pm 0,005\ \text{Å},$$
$$c = 12,105 \pm 0,010\ \text{Å},$$
$$\beta = 91°56' \pm 20'.$$

Il y a 4 molécules anhydres par maille ($d_{th} = 1,536$, $d_{exp} = 1,543$). Le nombre de réflexions mesurées sur rétigrammes de De Jong est égal à 1500.

La structure, résolue par la méthode de l'atome lourd, a été affinée sur ordinateurs « IBM-1620 » et « IBM-360 ». Seul le brome a été affecté de coefficients d'agitation thermique anisotrope. Les paramètres atomiques sont donnés dans le tableau.

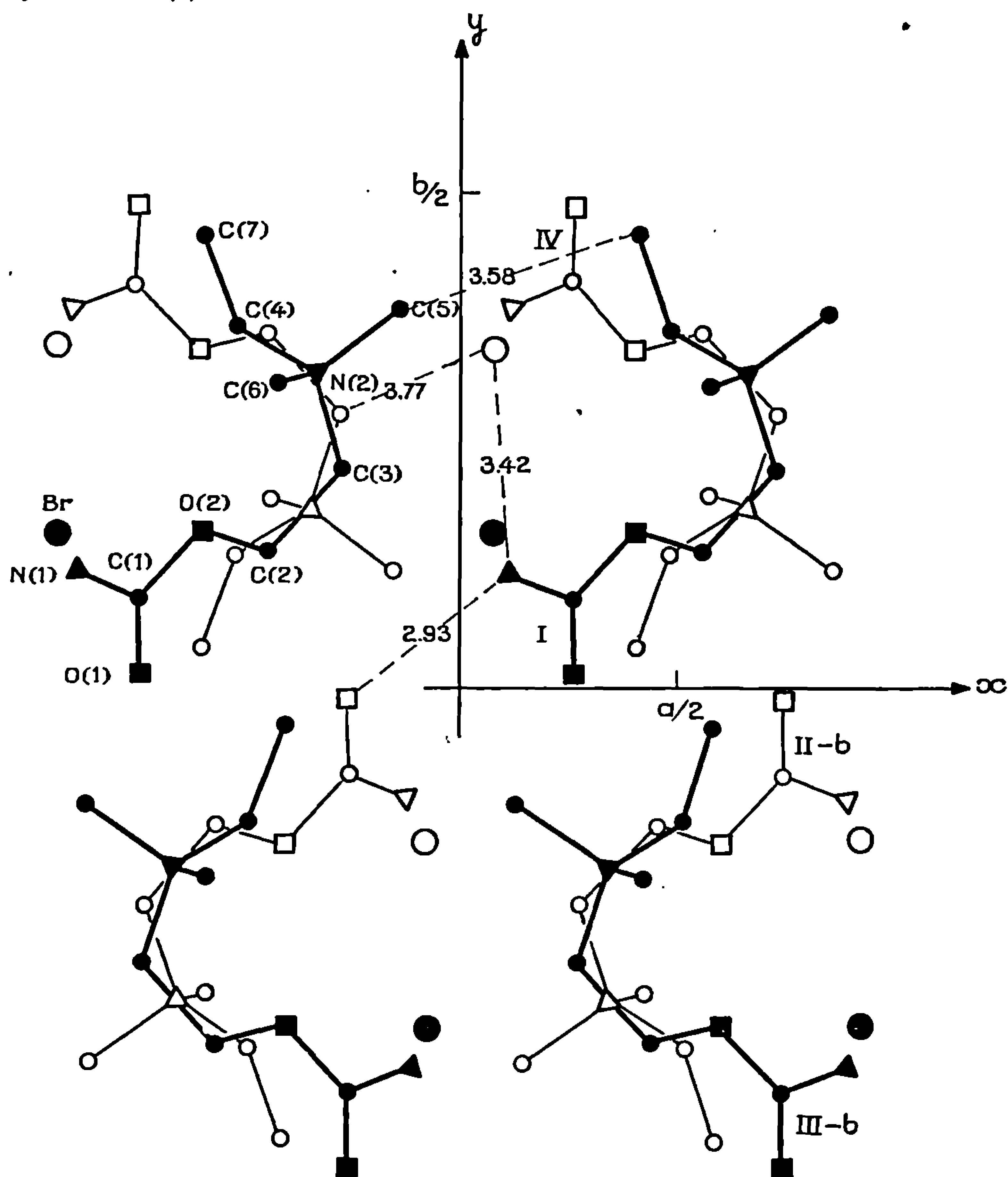
	x.	y.	z.	σ sur la position (Å).	B_i (Å²).
C(1).....	0,2560	0,0892	0,4702	0,013	1,4
O(1).....	0,2602	0,0119	0,4223	0,010	2,2
N(1).....	0,1160	0,1126	0,5457	0,013	2,3
O(2).....	0,3979	0,1586	0,4531	0,010	2,1
C(2).....	0,5563	0,1400	0,3692	0,014	1,8
C(3).....	0,7268	0,2206	0,3716	0,014	1,6
N(2).....	0,6560	0,3166	0,3267	0,010	1,2
C(4).....	0,4842	0,3627	0,3971	0,017	2,7
C(5).....	0,8593	0,3779	0,3274	0,015	2,1
C(6).....	0,5790	0,3078	0,2075	0,015	2,0
C(7).....	0,4093	0,4596	0,3592	0,019	3,5
Br.......	0,0753	0,1551	0,1329	0,001	–

Coefficients d'agitation anisotrope du brome :

β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{12}.	β_{13}.	β_{23}.
0,01981	0,00245	0,00438	0,00097	0,00417	0,00097

Le coefficient de reliabilité (1242 réflexions) est égal à 0,120.

Molécule cristalline. — La chaîne radicalaire présente des torsions très voisines de celles observées dans le bromure de diméthyl-5.6 phényl-4 carbamoylcholine ([2]).



Projection (001) de la structure.

Le plan du groupement carbamate contient l'atome C (2); des proximités intramoléculaires égales à 2,98 et 3,15 Å sont observées entre les couples d'atomes O (2)...C (4) et O (2)...N (2).

Les atomes C (3), N (2), C (4) et C (7) forment un plan de symétrie pour la tête cationique.

Le brome est en contact avec 4 cations.

Cohésion cristalline. — Dans le cas de ce composé, il existe autour d'un centre de symétrie une dimérisation entre deux groupements —$CONH_2$ [distance O(1)...N(1) = 2,93 Å].

Une liaison N—H...Br s'établit d'autre part entre le même atome d'azote et Br [distance N(1)...Br = 3,42 Å].

L'ion brome est par ailleurs proche d'un groupement $>CH_2$ [distance Br...C(3) = 3,77 Å]. Enfin, il est à noter un contact très étroit entre deux groupements méthyle [distance C(7)...C(5) = 3,58 Å].

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier, A. Sekera et R. Eche Fialaire, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2087.

(2) Mlle A. Babeau et Mlle Y. Barrans, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 609.

(Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique des séléniates octohydratés de terres rares, du samarium au lutétium.* Note (*) de MM. **Bernard Rosso** et **René Perret**, présentée par M. Louis Néel.

A la température ambiante, les séléniates de terres rares, du samarium au lutétium, cristallisent à partir de leurs solutions aqueuses sous forme d'octohydrates de maille monoclinique, dont l'appartenance au groupe d'espace C_{2h}^6 — A^2/a est très probable. Ces composés sont isomorphes et présentent des propriétés très voisines de celles des sulfates correspondants avec lesquels ils peuvent former des cristaux mixtes. Les paramètres des mailles cristallines décroissent régulièrement du samarium au lutétium, conformément à la contraction lanthanidique.

Les séléniates de terres rares sont en général préparés en attaquant directement leurs oxydes par l'acide sélénique (1). Cette attaque est souvent lente ou difficile; il est alors préférable de partir de l'hydroxyde en utilisant une méthode proposée antérieurement pour le séléniate d'yttrium (2).

A la température ambiante, tous les séléniates de terres rares, du samarium au lutétium, cristallisent sous forme d'octohydrates : analyse chimique ou analyse thermogravimétrique le montrent aisément. Dans les mêmes conditions, les séléniates de praséodyme et de néodyme sont obtenus avec un degré d'hydratation supérieur : leur étude est actuellement en cours (3).

Par cristallisation très lente, la plupart des séléniates octohydratés peuvent être obtenus sans grande difficulté en petits monocristaux bien formés. Cependant, il ne semble pas que ces composés aient fait, jusqu'ici, l'objet de déterminations radiocristallographiques particulières.

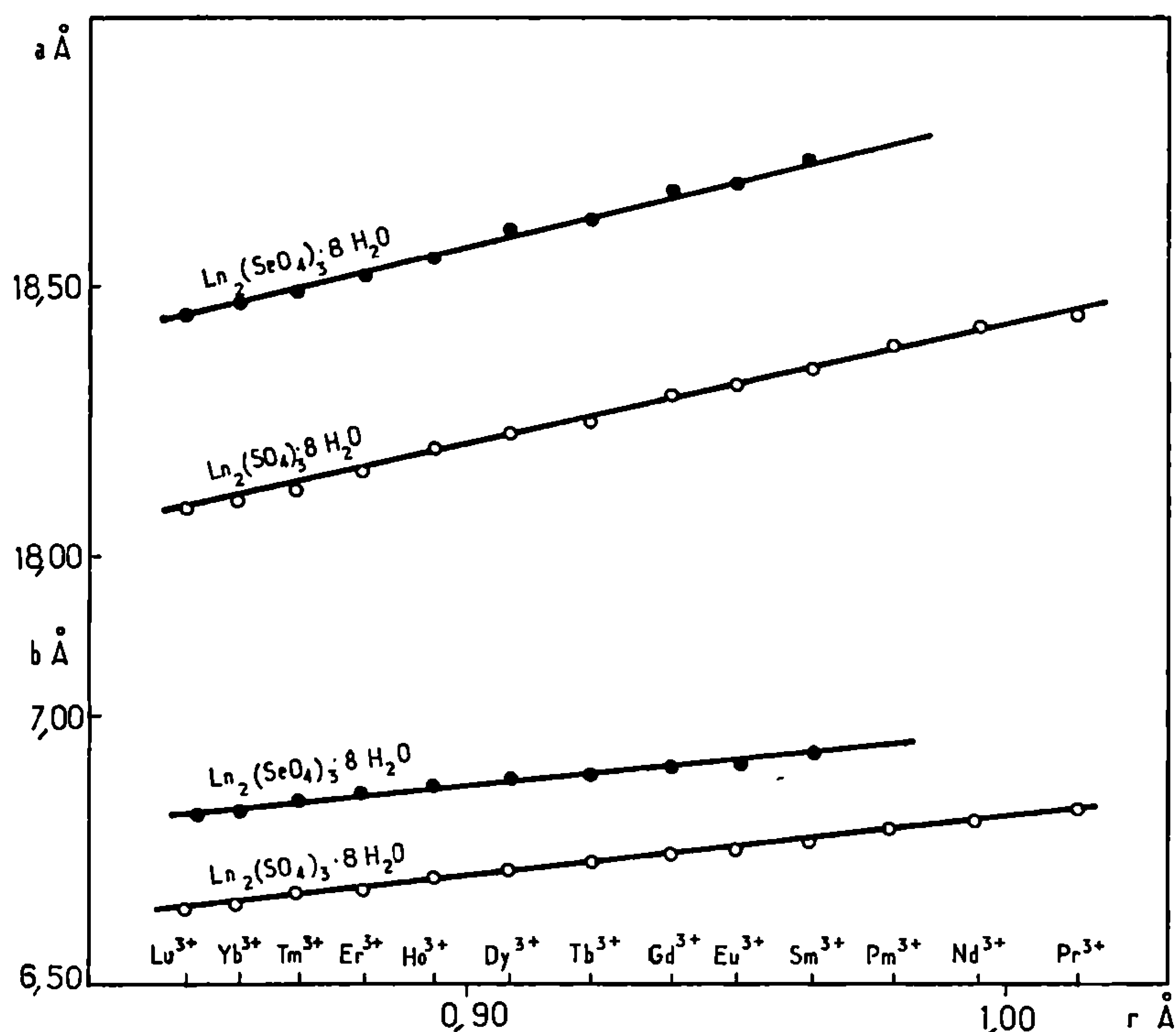
Les diffractogrammes montrent l'isomorphisme de tous les séléniates octohydratés, du samarium au lutétium. En particulier, les diffractogrammes de poudre, en utilisant le rayonnement K_α du cuivre, présentent des raies très fines; celles-ci peuvent être indexées dans une maille monoclinique dont les différents paramètres sont rassemblés dans le tableau I; nous y avons ajouté les paramètres de $Y_2(SeO_4)_3, 8H_2O$, déjà étudié, qui appartient à la même série (2).

Tableau I.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	V (Å³).	d_{calc}.	d_{exp}.
$Sm_2(SeO_4)_3, 8H_2O$	$18,73_5$	$6,93_2$	$13,77_0$	102°25′	1746	3,32	3,29
$Eu_2(SeO_4)_3, 8H_2O$	$18,69_3$	$6,90_5$	$13,74_5$	102.12	1735	3,36	3,33
$Gd_2(SeO_4)_3, 8H_2O$	$18,67_5$	$6,90_5$	$13,71_8$	102.10	1730	3,41	3,38
$Tb_2(SeO_4)_3, 8H_2O$	$18,63_3$	$6,88_8$	$13,60_7$	102.07	1719	3,44	3,39
$Dy_2(SeO_4)_3, 8H_2O$	$18,61_4$	$6,88_1$	$13,67_0$	102.03	1713	3,48	3,47
$Ho_2(SeO_4)_3, 8H_2O$	$18,55_8$	$6,87_2$	$13,63_9$	102.01	1701	3,52	3,48
$Er_2(SeO_4)_3, 8H_2O$	$18,52_2$	$6,85_8$	$13,62_3$	101.59	1693	3,55	3,51
$Tm_2(SeO_4)_3, 8H_2O$	$18,48_6$	$6,84_2$	$13,60_0$	101.56	1683	3,60	3,58
$Yb_2(SeO_4)_3, 8H_2O$	$18,47_2$	$6,82_3$	$13,59_8$	101.53	1676	3,64	3,61
$Lu_2(SeO_4)_3, 8H_2O$	$18,44_6$	$6,80_1$	$13,57_6$	101.50	1667	3,67	3,62
$Y_2(SeO_4)_3, 8H_2O$	$18,58_0$	$6,87_3$	$13,64_0$	102.00	1704	2,92	2,90

Les densités ont été déterminées par micropycnométrie dans l'orthophtalate de butyle; toutes les valeurs expérimentales imposent un nombre de groupements formulaires Z = 4 par maille.

Seuls, les deux groupes spatiaux $C_{2h}^6 — A^2/a$ et $C_1^4 — Aa$ sont compatibles avec les extinctions systématiques observées. L'analogie, que présentent les séléniates et les sulfates correspondants, rend leur appar-



tenance commune au même groupe spatial $C_{2h}^6 — A^2/a$ très probable [4], ce qui se trouve confirmé par l'étude morphologique des cristaux de $Eu_2(SeO_4)_3$, 8 H_2O.

Les variations des paramètres des mailles, en fonction des rayons ioniques des terres rares [5], sont régulières et pratiquement linéaires : elles mettent en évidence la contraction lanthanidique dans ces séries de composés. Comme exemples, la figure donne les variations des paramètres *a* et *b*.

Il y a lieu de remarquer que le remplacement d'un groupe SO_4 par un groupe SeO_4 entraîne une augmentation du volume de la maille d'environ 8 $Å^3$. Un incrément de volume de valeur voisine (7,7 $Å^3$) a déjà été mis en évidence lors du passage du sulfate au séléniate d'un même métal trivalent et dans le passage d'aluns anhydres aux aluns séléniques correspondants [6].

TABLEAU II.

Variation des paramètres de maille des cristaux mixtes
$Eu_2[(SO_4)_{1-x}(SeO_4)_x]_3, 8H_2O$.

$\frac{SeO_4^=}{SO_4^= + SeO_4^=}$.	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.
0...........	18,32	6,75	13,56	102°15′
0,2.........	18,39	6,77	13,58	–
0,3.........	18,42	6,79	13,60	–
0,5.........	18,46	6,82	13,63	–
0,6.........	18,49	6,83	13,67	–
0,8.........	18,53	6,86	13,70	–
1...........	18,69	6,91	13,74	–

Le sulfate et le séléniate d'une même terre rare sont enfin susceptibles de former une suite continue de cristaux mixtes, obtenue par cristallisation de solutions aqueuses des sels dans des proportions variables, à 25°C. Un exemple en est donné pour l'europium (tableau II). Dans chaque famille de cristaux mixtes étudiés, la variation des paramètres en fonction de la composition paraît peu s'écarter de la loi de Vegard.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 7, 1959, p. 934.
(2) R. PERRET, F. CLERC et B. ROSSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 777.
(3) A. N. FRIEND, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1802; 1932, p. 2410.
(4) V. I. IVANOV, *Kristallografiya*, 9, 1964, p. 655.
(5) D. H. TEMPLETON et C. H. DAUBEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5237.
(6) W. FRANKE, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 920.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Chromatographie en phase gazeuse avec un gradient longitudinal de température dont la valeur varie linéairement avec le temps.* Note (*) de MM. **Maurice Coudert** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Marcel Prettre.

Avec cette nouvelle méthode, la colonne est soumise à un gradient longitudinal de température positif non établi, dont la valeur croît avec le temps de façon linéaire. La théorie élaborée permet de relier le temps de rétention du soluté aux quatre grandeurs : le gradient longitudinal de température, la température d'injection, la vitesse de montée en température, et le temps de rétention isotherme du soluté qui varie avec la température selon une loi expérimentale. L'équation différentielle obtenue a été résolue à l'aide d'un ordinateur numérique, et les temps de rétention calculés sont en bon accord avec les temps expérimentaux.

Nous avons présenté précédemment ([1]) une chromatographie réalisée avec un gradient longitudinal de température établi le long de la colonne. Utilisant la même colonne et le même système de chauffage qui permettait la réalisation de ce gradient, nous avons pu réaliser une chromatographie au cours de laquelle on fait varier le gradient longitudinal de température de façon linéaire avec le temps. Expérimentalement, il a suffi d'alimenter la résistance enroulée autour de la colonne avec une tension dont la valeur varie avec le temps de façon convenable.

Nous formulons l'hypothèse que la vitesse linéaire du gaz vecteur est constante le long de la colonne.

La température T_{xt} en un point de la colonne est une fonction de deux variables indépendantes qui sont l'abscisse x de ce point, et le temps t. Sa variation peut se représenter sous la forme d'une différentielle totale :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x dt + \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x dx. \qquad (1)$$

La valeur du gradient longitudinal croît avec le temps selon une vitesse constante b, et au temps o correspondant à l'injection du soluté, le gradient est nul :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_t = bt. \qquad (2)$$

La vitesse d'élévation de la température en un point de la colonne d'abscisse x est

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x = c + dx, \qquad (3)$$

dans laquelle c est la valeur de cette vitesse à l'entrée, et d est la variation de la vitesse d'élévation de la température par unité de longueur.

De plus, une propriété des différentielles totales permet de trouver simplement que

(4) $$b = d.$$

Ainsi, la forme générale de l'équation représentant la valeur de la température au temps t et à l'abscisse x est

(5) $$T_{xt} = btx + ct + T_0,$$

T_0 représentant la température de la colonne au temps o.

Avec l'hypothèse formulée, la vitesse d'élution du soluté à la température T est [2] :

(6) $$\frac{dx}{dt} = \frac{L}{t_{rT}},$$

L étant la longueur de la colonne, et t_{rT} représentant le temps de rétention isotherme du soluté. La loi de variation de t_{rT} avec la température est définie de façon expérimentale en utilisant la même colonne.

En remplaçant dans l'équation (1) les dérivées partielles par leur valeur obtenue dans les équations (2) et (3), le temps t par sa valeur tirée de l'équation (5) et le terme dt calculé avec l'équation (6), on obtient l'équation différentielle fondamentale

(7) $$\frac{a\mathrm{T}}{dx} = (c + bx)\frac{t_{rT}}{L} + \frac{b(T - T_0)}{c + bx}.$$

Cette équation ne peut être intégrée, mais elle a été résolue numériquement à l'aide d'un ordinateur numérique, et l'on a pu déterminer la température de rétention T_r.

Le temps de rétention t_r du soluté élué avec cette méthode se calcule ensuite aisément en transformant l'équation (5) :

(8) $$t_r = \frac{T_r - T_0}{c + bL}.$$

Conditions opératoires :

Chromatographe « Perkin-Elmer » F 7 avec catharomètres.

Colonne : longueur, 2 m; diamètre intérieur, 3 mm.

Matière : acier inoxydable.

Liquide stationnaire : 2,5 % caoutchouc silicone SE 52.

Gaz vecteur : hélium; débit, 50 cm³/mn.

Temps de rétention non corrigés du temps de l'air, en secondes.

Température au temps o : $T_0 = 70°C$.

1re opération : $c = 0{,}0294°C/s$; $b = 0{,}0244°C/m/s$.

2e « : $c = 0{,}0556°C/s$; $b = 0{,}0472°C/m/s$.

3e « : $c = 0{,}1136°C/s$; $b = 0{,}0902°C/m/s$.

TABLEAU.

		Air.	C 6.	C 7.	C 8.	C 9.	C 10.
1re op.	t_r mesurés	22,8	47,2	77,8	139,8	250	410
	t_r calculés	22,2	46	77,2	138,5	251	405
2e op.	t_r mesurés	22,4	46,6	74,6	127	213,6	–
	t_r calculés	22,2	45,2	73	126	212,5	–
3e op.	t_r mesurés	22,8	45,4	69,6	111	171,2	214,6
	t_r calculés	22,1	43,6	67,5	109	169	246

Dans le cas des alcanes élués par chromatographie avec un gradient longitudinal de température dont la valeur varie linéairement avec le temps, nous constatons ainsi une bonne concordance entre les temps de rétention expérimentaux et les temps obtenus par le calcul sur ordinateur en utilisant les équations (7) et (8).

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) M. FATSCHER et J. M. VERGNAUD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 219.

(2) M. FATSCHER, M. H. GUERMOUCHE et J. M. VERGNAUD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1640.

(Laboratoire de Chimie appliquée analytique, Département de Chimie, Faculté des Sciences, 2, rue Didouche-Mourad, Alger, Algérie.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des silicates et germanates substitués de type bénitoïte.* Note (*) de MM. **Jacques Choisnet, Alfred Deschanvres** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par réaction à l'état solide entre les oxydes $TiO_2 (SnO_2)$, $SiO_2 (GeO_2)$ et le carbonate de baryum $BaCO_3$, nous avons préparé et isolé deux nouvelles phases isostructurales de la bénitoïte : $BaTi_{0,5}Sn_{0,5}Si_3O_9$ et $BaSnGe_3O_9$. Nous avons mis en évidence une solution solide entre les phases $BaTiGe_3O_9$ et $BaSnGe_3O_9$, de structure type $BaTiGe_3O_9$, forme basse température.

La substitution du silicium dans les silicates par un métal au même degré d'oxydation et prenant la coordinance octaédrique, conduit à des composés dont la structure est constituée par un ensemble de tétraèdres (SiO_4) et d'octaèdres (MO_6). C'est le cas de la bénitoïte $BaTiSi_3O_9$ et de la pabstite $BaTi_{0,23}Sn_{0,77}Si_3O_9$, minéraux naturels dont la structure est constituée d'anneaux (Si_3O_9) disposés en couches parallèles et liées entre elles par des octaèdres (TiO_6) ou (SnO_6) [(1), (2)]. La synthèse de ces composés s'est révélée le plus souvent difficile : $BaTiSi_3O_9$ et $BaSnSi_3O_9$ n'ont pu être obtenus purs que par synthèse hydrothermale [(3), (2)]. A la différence des silicates, le germanate $BaTiGe_3O_9$ a été obtenu par réaction directe des oxydes GeO_2, TiO_2 et BaO [(4), (5)]. Cependant, à ce composé correspondent deux formes cristallines : une forme haute température stable au-dessus de 1150°C, isostructurale de la bénitoïte et une forme basse température vraisemblablement très voisine de la bénitoïte, mais dont le paramètre a' de la maille hexagonale est $a' = a\sqrt{3}$ où a est le paramètre de la bénitoïte.

Il nous a donc semblé intéressant de chercher à préparer les composés $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)Si_3O_9$ et $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)Ge_3O_9$ par réaction directe des oxydes SiO_2, (GeO_2) TiO_2, SnO_2 et du carbonate $BaCO_3$. Les mélanges de départ sont intimement broyés en mortier d'agate puis chauffés en nacelle de pythagoras à l'air à des températures variant de 1100 à 1260°C. Plusieurs recuits de 24 h à 3 jours, entrecoupés de broyages, sont effectués dans le but d'obtenir des réactions totales. Les produits de la réaction subissent une trempe à l'air, à l'issue de chaque recuit.

En étudiant dans ces conditions la formation des silicates substitués $BaTi_{1-x}Sn_xSi_3O_9$ nous n'avons préparé et isolé que la seule phase $BaTi_{0,5}Sn_{0,5}Si_3O_9$. En partant du mélange stœchiométrique donné par la réaction globale suivante :



$$1BaCO_3 + 0,5TiO_2 + 0,5SnO_2 + 3SiO_2 \rightarrow BaTi_{0,5}Sn_{0,5}Si_3O_9 + CO_2\nearrow$$

la phase $BaTi_{0,5}Sn_{0,5}Si_3O_9$, est obtenue pure à 1100°C. Nous n'avons jamais observé la formation de composés correspondant à d'autres valeurs de x.

TABLEAU II.

(^{a}).		(^{b}).		Indices (hk. l).		(^{c}).	
				Type $BaTiGe_3O_9$ (temp. ord.).	Type bénitoïte.		
$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$			$d_{obs.}$	$d_{obs.}$
5,820	m+	5,923	f	1 1.0	1 0.0	5,97	m—
4,917	f	5,059	ttf	0 0.2	0 0.2	5,123	tf
–	–	4,525	ttf	1 0.2	–	–	–
3,751	F	3,852	F	1 1.2	1 0.2	3,885	F
–	–	3,605	ttf	2 0.2	–	–	–
3,356	m+	3,421	f	3 0.0	1 1.0	3,445	f
3,170	tf	3,241	f	3 0.1	1 1.1	3,267	m
–	–	3,078	ttf	2 1.2	–	–	–
2,903	m	2,965	m+	2 2.0	2 0.0	2,984	m+
2,767	F	2,833	TF	3 0.2	1 1.2	2,860	TF
2,498	ttf	2,558	ttf	2 2.2	2 0.2	2,575	ttf
2,455	f	2,530	f	0 0.4	0 0.4	2,557	m
–	–	2,480	ttf	3 1.2	–	–	–
–	–	2,456	ttf	1 0.4	–	–	–
–	–	2,408	ttf	3 0.3	1 1.3	2,426	ttf
2,263	ttf	–	–	1 1.4	1 0.4	2,349	ttf
–	–	2,288	ttf	4 0.2	–	–	–
–	–	2,267	ttf	2 0.4	–	–	–
2,196	m—	2,239	m—	4 1.0	2 1.0	2,257	m+
2,143	ttf	2,185	m—	4 1.1	2 1.1	2,204	m
–	–	2,119	ttf	2 1.4	–	–	–
2,005	tf	2,048	f	4 1.2	2 1.2	2,064	ttf
1,981	m	2,035	ttf	3 0.4	1 1.4	2,054	f
1,936	m—	1,972	f	3 3.0	3 0.0	1,994	m+
1,876	m—	1,922	m—	2 2.4	2 0.4	1,942	m+
–	–	1,894	ttf	3 1.4	–	–	–
–	–	1,861	tf	4 1.3	2 1.3	1,882	ttf
1,802	m	1,835	f	3 3.2	3 0.2	1,855	m—
–	–	1,741	ttf	3 0.5	1 1.5	–	–
–	–	1,724	ttf	3 2.4	–	–	–
1,679	tf	1,711	f	6 0.0	2 2.0	1,723	m—
1,639	m—	1,677	f	4 1.4	2 1.4	1,693	m
1,590	m—	1,618	m—	5 2.1	3 1.1	1,635	m+
1,577	ttf	1,607	ttf	1 1.6	1 0.6	–	–
1,532	f	1,562	m—	5 2.2	3 1.2	1,575	m+
1,521	f	1,557	tf	3 3.4	3 0.4	–	–

(^{a}) $BaTi_{0,5}Sn_{0,5}Si_3O_9$; (^{b}) $BaTi_{0,5}Sn_{0,5}Ge_3O_9$; (^{c}) $BaSnGe_3O_9$.

Pour les compositions plus riches en TiO_2, nous avons mis en évidence la formation facile de verres. Par contre, pour les compositions plus riches en SnO_2, le système réagit lentement ce qui est en accord avec l'inertie de l'oxyde SnO_2. Le diagramme de poudre de $BaTi_{0,5}Sn_{0,5}Si_3O_9$ est isotype de celui de la bénitoïte (*voir* tableau I), ce qui nous a permis de l'indexer dans le système hexagonal avec les paramètres suivants :

$$a = 6,705 \text{ Å}, \qquad c = 9,820 \text{ Å}.$$

Les valeurs obtenues s'insèrent bien entre celles de la bénitoïte $BaTiSi_3O_9$

$$a = 6,641 \text{ Å}, \qquad c = 9,759 \text{ Å}$$

et celles du composé $BaSnSi_3O_9$

$$a = 6,724 \text{ Å}, \qquad c = 9,854 \text{ Å}.$$

Dans le cas des germanates, l'étude de la préparation à des températures de 1150 à 1260°C des composés $BaTi_{1-x}Sn_xGe_3O_9$ nous a permis de confirmer l'existence de la phase $BaTiGe_3O_9$, stable à température ordinaire, de structure apparentée à la bénitoïte avec comme paramètres :

$$a' = a_{\text{bénitoïte}}\sqrt{3} \quad \text{et} \quad c = c_{\text{bénitoïte}}.$$

De plus, la réaction entre les oxydes SnO_2, GeO_2 et $BaCO_3$, conduit à la phase inédite $BaSnGe_3O_9$ qui, à la différence de $BaTiGe_3O_9$, présente une seule forme isostructurale de la bénitoïte quelle que soit la température, ce qui nous a permis de l'indexer dans le système hexagonal avec comme paramètres

$$a = 6,894 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 10,233 \text{ Å}.$$

Par réaction des composés $BaTiGe_3O_9$ et $BaSnGe_3O_9$, nous obtenons une solution solide entre ces deux phases. Les diagrammes de poudre effectués à température ordinaire des différentes compositions $0 \leq x \leq 0,75$ sont isotypes de celui de la forme basse température de $BaTiGe_3O_9$. Ils présentent en effet une série de raies de diffraction d'intensité faible ou très faible qui n'existent pas dans le diagramme de la bénitoïte. Comme l'ont montré C. R. Robbins et E. M. Levin [6], l'indexation de l'ensemble des distances interréticulaires est possible dans le système hexagonal en prenant les valeurs

$$a' = a_{\text{bénitoïte}}\sqrt{3} \quad \text{et} \quad c = c_{\text{bénitoïte}}.$$

L'augmentation continue des paramètres a et c (tableau II) lorsque la teneur en étain augmente est en accord avec la taille de l'étain plus grande que celle du titane.

TABLEAU II.

Paramètres ± 0,005 Å.	Composés $BaTi_{1-x}Sn_xGe_3O_9$.				
	$x = 0.$	$x = 0,25.$	$x = 0,50.$	$x = 0,75.$	$x = 1.$
a	6,770	6,810	6,837	6,868	6,894
$a' = a\sqrt{3}$	11,730	11,790	11,846	11,896	–
c	10,020	10,072	10,115	10,176	10,233

La diminution progressive de l'intensité des raies responsables de l'indexation dans la maille hexagonale avec $a' = a\sqrt{3}$ lorsque la teneur en étain augmente, ne permet pas de conclure quant à la nature du domaine $0,75 < x \leq 1$. L'absence de ces raies est cependant en faveur d'une structure bénitoïte.

Une étude des diagrammes de diffraction X à haute température est actuellement en cours. Elle devrait permettre de mettre en évidence la transition forme basse température (apparentée à la bénitoïte) — forme haute température (isostructurale de la bénitoïte).

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) VON KARL FISCHER, *Z. Kristall.*, 129, 1969, p. 222-243.

(2) E. B. GROSS, I. E. N. WAINWRIGHT et B. W. EVANS, *Amer. Minerai.*, 50, 1965, p. 1164-1169.

(3) E. D. RASE et R. ROY, *Amer. Minerai.*, 40, 1955, p. 542-544.

(4) V. M. GOLDSCHMIDT, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. physik. Kl.*, 1931, p. 184-190.

(5) C. R. ROBBINS, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43, n° 11, 1960, p. 610.

(6) C. R. ROBBINS et E. M. LEVIN, *J. Res. Nation. Bur. Stand.*, 65 A, n° 2, 1961, p. 127-131.

(Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, Laboratoire de Chimie minérale industrielle, Faculté des Sciences, Esplanade de la Paix, 14-Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'oxyde de thallium* Tl_2O. Note (*) de MM. **Michel Tournoux**, **René Marchand** et **Mahmoud Bouchama**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons obtenu par décomposition thermique du carbonate de thallium à 700°C des cristaux noirs d'oxyde de thallium Tl_2O. Une étude sur monocristal a permis d'établir qu'il cristallise dans le système rhomboédrique $a = 12,73$ Å, $\alpha = 15°48'$, le nombre de motifs Tl_2O par maille élémentaire est Z = 2.

La décomposition thermique, à 700°C, sous courant d'azote, du carbonate de thallium, conduit à la formation d'oxyde de thallium Tl_2O volatil à cette température. Il se dépose sous forme de plaquettes noires de très faible épaisseur sur les parois du tube laboratoire. Cet oxyde est légèrement hygroscopique, il s'oxyde et se carbonate lentement à l'air. Il présente une conductivité électrique de type métallique.

Ce composé a fait l'objet d'une étude sur monocristal. Une figure d'axes de cônes réalisée à l'aide d'une chambre de précession de Buerger et un diagramme de Laue ont permis de mettre en évidence un axe ternaire perpendiculaire au plan des facettes. La symétrie est donc rhomboédrique.

Les paramètres sont :

$$a = 12,73 \text{ Å}, \qquad \alpha = 15°48'$$

pour la maille rhomboédrique, soit

$$a_{\text{hex}} = 3,50 \text{ Å}, \qquad c_{\text{hex}} = 37,70 \text{ Å}$$

pour la maille hexagonale correspondante. Nous avons effectué les diagrammes de Weissemberg correspondant aux plans $h0l$; $h1l$; $h2l$; hhl; $hh+1l$; $hh+2l$; $hh+3l$ (indexation hexagonale).

Toutes les taches observées n'existent que pour $-h+k+l=3n$. Aucune autre condition d'existence n'a été mise en évidence, ce qui est compatible avec les groupes spatiaux :

$$C_{3i}^2 = R\,\bar{3}; \quad C_3^4 = R\,3; \quad D_{3d}^5 = R\,\bar{3}m; \quad D_3^7 = R\,32; \quad C_{3v}^5 = R\,3m.$$

Le volume de la maille rhomboédrique est de 133,6 Å^3. La densité mesurée est $d = 10,36$, ce qui implique deux motifs Tl_2O par maille élémentaire ($d_{\text{théorique}} = 10,56$). Le spectre Debye-Scherrer de cette phase est donné dans le tableau avec une indexation hexagonale.

Il est intéressant de remarquer la similitude entre la valeur du paramètre a (3,50 Å) et une distance Tl — Tl dans la variété α du thallium métallique (3,46 Å). Tl_2O a vraisemblablement une structure en couches, certaines couches ne contenant que des atomes de métal.

TABLEAU. — Tl_2O.

$h\ k\ i\ l$.	d_{calc}(Å).	d_{mes}(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	$h\ k\ i\ l$.	d_{calc}(Å).	d_{mes}(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
0 0 0 12....	3,14	3,12	100	1 1 $\bar{2}$ 12....	1,528	1,530	12
0 1 1 2....	2,99	2,97	20	0 $\bar{2}$ 2 5....	1,485	1,487	5
0 1 $\bar{1}$ 5....	2,81	2,80	42	0 $\bar{1}$ 1 22....	1,491	–	–
0 $\bar{1}$ 1 7....	2,64	2,63	39	0 2 $\bar{2}$ 7....	1,458	1,458	4
0 $\bar{1}$ 1 10....	2,36	2,36	8	0 $\bar{1}$ 1 25....	1,350	1,348	3
0 $\bar{1}$ 1 13....	2,09	2,09	5	0 2 $\bar{2}$ 13....	1,343	–	–
0 0 0 18....	2,09	–	–	1 1 $\bar{2}$ 18....	1,342	–	–
0 1 $\bar{1}$ 14....	2,01	2,00	4	0 0 0 30....	1,256	1,256	4
1 $\bar{1}$ 0 17....	1,789	1,788	14	0 $\bar{2}$ 2 17....	1,251	–	–
1 1 $\bar{2}$ 0....	1,749	1,748	13	0 1 $\bar{1}$ 29....	1,194	1,194	5
1 $\bar{1}$ 0 $\overline{19}$....	1,659	1,657	7	1 1 $\bar{2}$ 24....	1,169	1,171	9
0 0 0 24....	1,570	1,571	12				

Dans une brève et récente Communication [1], Sabrowsky propose pour Tl_2O une maille monoclinique d'un volume égal à deux fois celui de la maille rhomboédrique indiquée ci-dessus :

$$a_M = 6{,}082, \quad b_M = 3{,}520, \quad c_M = 13{,}24, \quad \beta = 108^o 2, \quad Z = 4;$$

groupe d'espace : C^3_{2h} ou C^3_2 (ce qui implique la condition d'existence $h + k = 2n$).

Ces paramètres ne semblent pas correspondre, en fait, à la maille élémentaire. Il existe entre les paramètres proposés par Sabrowsky et ceux que nous avançons les relations suivantes :

$$a_M \neq a_{hex}\sqrt{3},$$
$$b_M \neq a_{hex},$$
$$c_M \sin\beta \neq \frac{c_{hex}}{3},$$

dont rendent compte les matrices de passage :

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ -2/3 & -4/3 & -1/3 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ -2 & 0 & -3 \end{bmatrix}$$

remarquons que la condition d'existence observée par Sabrowsky $h + k = 2n$ se traduit bien dans notre maille par la relation $-h + k + l = 3n$.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) H. SABROWSKY, *Naturwiss.*, 56, 1969, p. 414.

(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Cinétique de sulfuration du cadmium monocristallin à basse température.* Note (*) de M. **Thierry Avignon** et Mme **Françoise Cabane-Brouty**, présentée par M. Georges Chaudron.

La sulfuration de monocristaux de cadmium d'orientation (00 1) et (1.00) a été étudiée; dans les conditions choisies, l'épaisseur du sulfure formé est très faible (< 300 Å). Cette étude a mis en évidence une influence de l'orientation sur la cinétique de sulfuration et l'existence d'un palier sur la courbe isotherme de fixation du soufre en fonction du temps. Une interprétation de ces phénomènes est proposée.

Des monocristaux d'orientation (00.1) et (10.0) sont préparés à partir de cadmium de pureté 99,999 %.

La sulfuration s'effectue dans un mélange hydrogène-sulfure d'hydrogène de composition constante ([1]), telle que le sulfure CdS puisse se former.

L'utilisation de soufre radioactif permet de déterminer avec précision l'activité superficielle des échantillons. En général cette mesure rend compte non seulement du soufre fixé sur la surface mais également du soufre qui a pénétré dans le réseau; dans notre cas, la solubilité du soufre dans le cadmium solide est toujours inférieure à 5.10^{-8} g par gramme de métal. La détermination de l'activité superficielle est donc une mesure exacte de la quantité de soufre fixé en surface.

Notons enfin que des échantillons d'orientation (00.1) et (10.0) sont toujours traités simultanément, ce qui donne un sens à toute différence de comportement entre les échantillons (00.1) et (10.0).

Une série d'expériences effectuées à 130°C a donné les résultats portés sur la figure 1. Les courbes représentant la masse de soufre fixé (ou l'épaisseur équivalente de sulfure CdS) en fonction de la durée de sulfuration (*t*) sont tracées pour les orientations (00.1) et (10.0); elles font apparaître plusieurs faits :

— les quantités de soufre fixé, très faibles, sont inférieures à 200.10^{-9} g/cm²; ce qui correspond à une couche de sulfure d'épaisseur moyenne 20 Å (une monocouche de soufre adsorbé correspondrait à la fixation de 40.10^{-9} g/cm² environ);

— au début de la réaction ($t < 15$ mn) la vitesse de fixation est beaucoup plus grande sur la face (10.0) que sur la face (00.1); pour des durées de sulfuration plus longues, ces vitesses deviennent comparables;

— au cours des expériences les plus longues ($t > 60$ mn) la quantité de soufre fixé sur la face (00.1) est plus faible que celle fixée sur la face (10.0);

— pour des durées de sulfuration comprises entre 15 et 30 mn, on observe un ralentissement de la réaction suivi d'une brusque accélération; ce phénomène visible sur les deux courbes est particulièrement net sur celle relative à l'orientation (10.0).

La faible épaisseur du composé superficiel étudié et la température des expériences nous conduisent à admettre, comme on le fait dans le cas de l'oxydation ([2]), que le facteur déterminant la cinétique de sulfuration est l'extraction des électrons; si l'on admet que le travail nécessaire pour extraire les électrons du métal augmente avec la densité atomique superficielle [([3]), ([4])], les différences importantes observées au début de la réaction

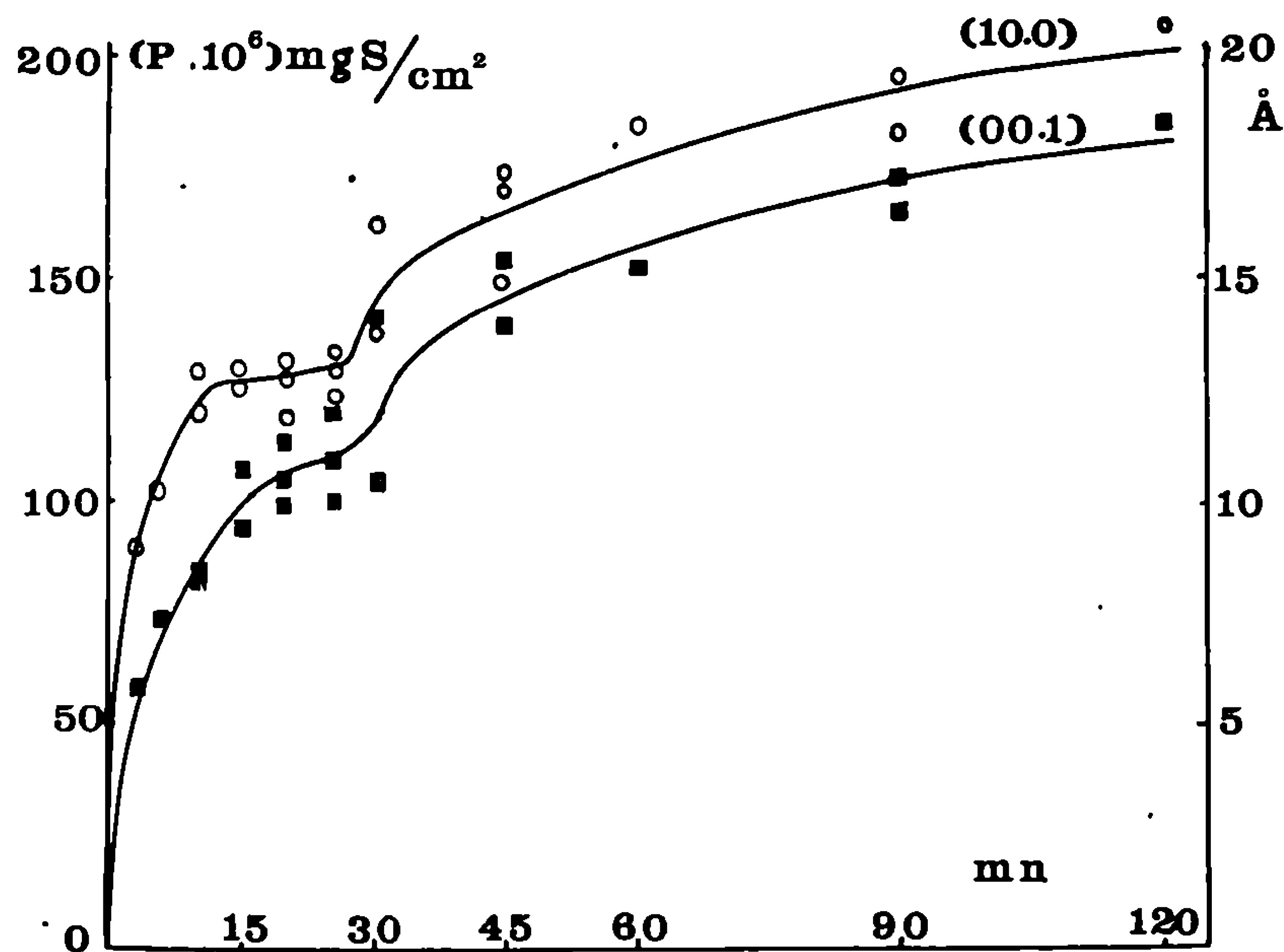


Fig. 1. — Sulfuration du cadmium à 130°C.

entre les faces (00.1) et (10.0) s'expliquent facilement : la face (00.1) de grande densité atomique fixe moins de soufre.

La forme des courbes tracées sur la figure 1 est difficilement explicable à l'aide des différentes théories sur la croissance des films minces [([5]), ([6]), ([7])]. Les modifications observées pour 15 mn $< t <$ 30 mn, ne peuvent être expliquées qu'en considérant l'aspect structural du phénomène : on doit alors admettre que la surface se recouvre d'abord d'un composé de type bidimensionnel puis que le passage au composé tridimensionnel classique s'effectue localement, au détriment de la couche superficielle. Au cours de cette réorganisation, la surface métallique dénudée par endroits se recouvre très rapidement de soufre. Remarquons que cette transformation superficielle, peut être facilitée par la présence d'hétérogénéités (défauts ou impuretés) à la surface du métal, ce qui explique une certaine dispersion des points expérimentaux dans ce domaine.

L'étude du produit de la réaction superficielle a été faite par diffraction électronique sur des échantillons sulfurés à différentes températures; tous

les diagrammes obtenus sont caractéristiques du sulfure de cadmium hexagonal accolé au substrat par la face (00.1). Les diagrammes de sulfure obtenus sur la face (00.1) du cadmium présentent de plus une relation d'orientation très nette caractérisée par [00.1] Cd ‖ [00.1] CdS, et témoignent

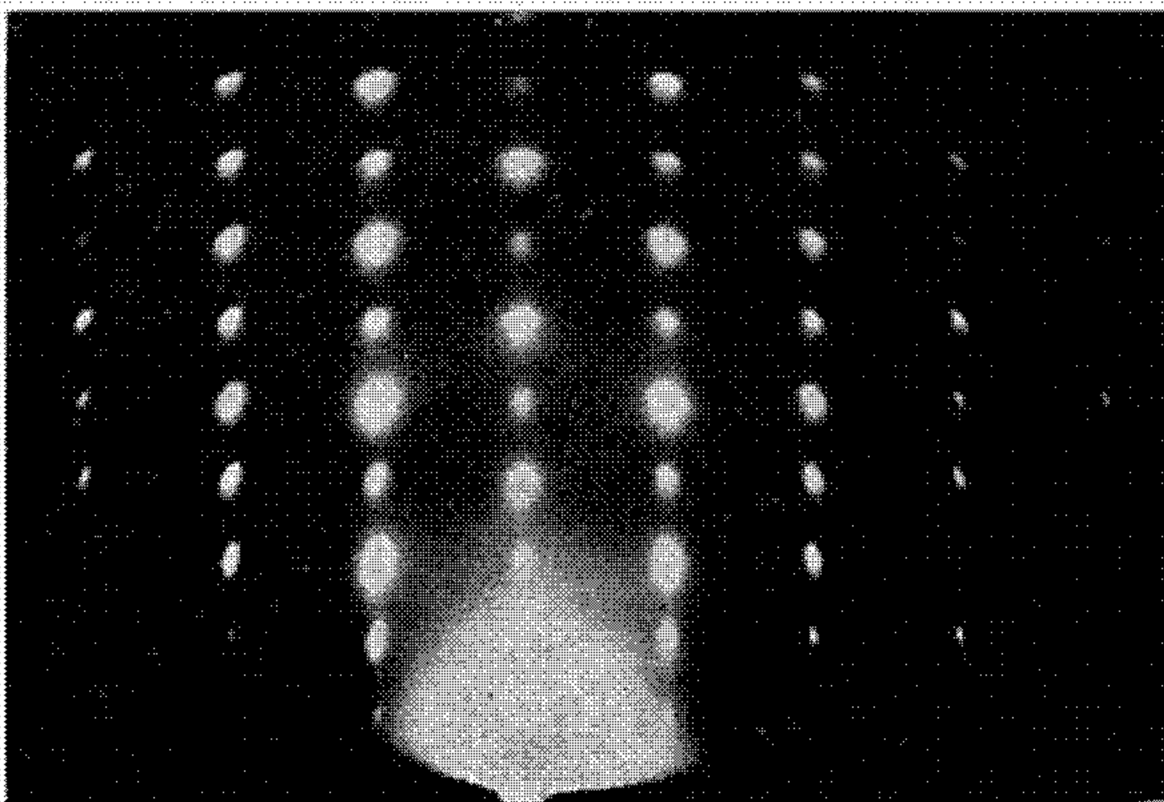


Fig. 2 *a*.

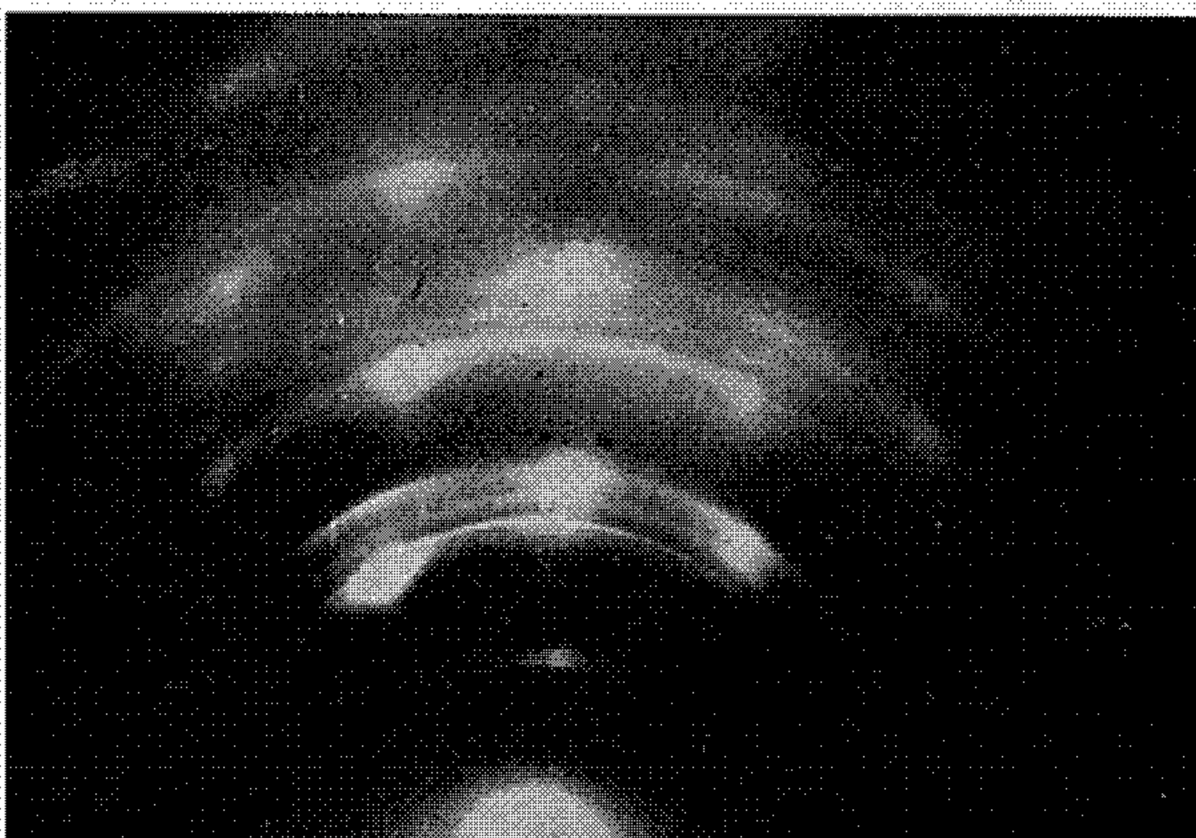


Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Diagrammes de diffraction électronique obtenus par réflexion sur des monocristaux de cadmium sulfurés.

(*a*) Orientation du substrat (00.1);
(*b*) » » (10.0).

de déformations du réseau de CdS assez faibles; les diagrammes obtenus sur la face (10.0) du métal révèlent des orientations préférentielles des cristallites de CdS caractérisées par [00.1] Cd ‖ [10.0] CdS, et l'existence de déformations du réseau du sulfure (*fig.* 2).

Ces observations permettent d'expliquer de façon satisfaisante l'anisotropie remarquée pour les durées de sulfuration les plus longues non seulement à 130°C, mais égalcment à plus haute température (130° $< t <$ 280°C); on conçoit en effet que la réaction métal-soufre soit facilitée par l'existence d'un réseau de sulfure perturbé et, par suite, que les échantillons d'orientation (10.0) fixent, des quantités plus importantes de soufre.

En conclusion les deux faits principaux qui se dégagent de cette étude sont :

— une influence de l'orientation sur la cinétique de sulfuration de monocristaux de cadmium, qui semble liée à la structure superficielle du métal ainsi qu'à celle du composé formé;

— l'existence d'un palier intermédiaire sur la courbe isotherme de fixation du soufre en fonction du temps, qui ne peut être expliquée que par un réarrangement superficiel du composé formé.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) J. Oudar, *Métaux, Corrosions, Industries.*
(2) J. Bénard, *L'oxydation des métaux,* Gauthier-Villars, Paris.
(3) G. Ehrlich, *Metals Surface American Soc. for Metals,* p. 221, *Seminar A. M. S. and Met. Soc. A.I.M.E.,* octobre 1962.
(4) B. J. Hoplins, T. J. Lee, et C. B. Williams, *J. Appl. Phys.* 40, 1969, 1728.
(5) A. T. Fromhold Jr et E. L. Cook, *Phys. Rev.,* 158, 1967, p. 600.
(6) N. Cabrera et N. F. Mott, *Rpt Progr. Phys.,* 12, 1949, p. 163.
(7) A. T. Fromhold Jr et E. L. Cook, *Phys. Rev.,* 163, 1967, p. 650.

(Laboratoire de Métallurgie,
Faculté des Sciences de Marseille,
Centre de Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse,
13-*Marseille,* 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Niobates et tantalates de cadmium oxyfluorés contenant des cations trivalents.* Note (*) de MM. **Jean Pannetier** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés $Cd_2M^VM^{III}O_5F_2$ avec $M^V = Ta$, Nb et $M^{III} = Fe$, Cr, Al, Ga, Sc, In ont été isolés par réaction en tube scellé de nickel à 900°C des mélanges $2\,CdO + 2\,CdF_2 + M_2O_5 + M'_2O_3$. Ils cristallisent tous dans le système cubique type pyrochlore, sauf pour $M^{III} = In$, où on observe une déformation de la maille.

Les composés de formule générale $A_2B_2X_7$ cristallisent fréquemment dans la structure pyrochlore quand :

1° A est un cation de rayon ionique important; il occupe alors un site à coordinence 8 qui est une bipyramide à base hexagonale gauche;

2° B est un cation plus petit : il se place alors dans un site à coordinence 6 qui est un octaèdre plus ou moins déformé (symétrie D_{3d}).

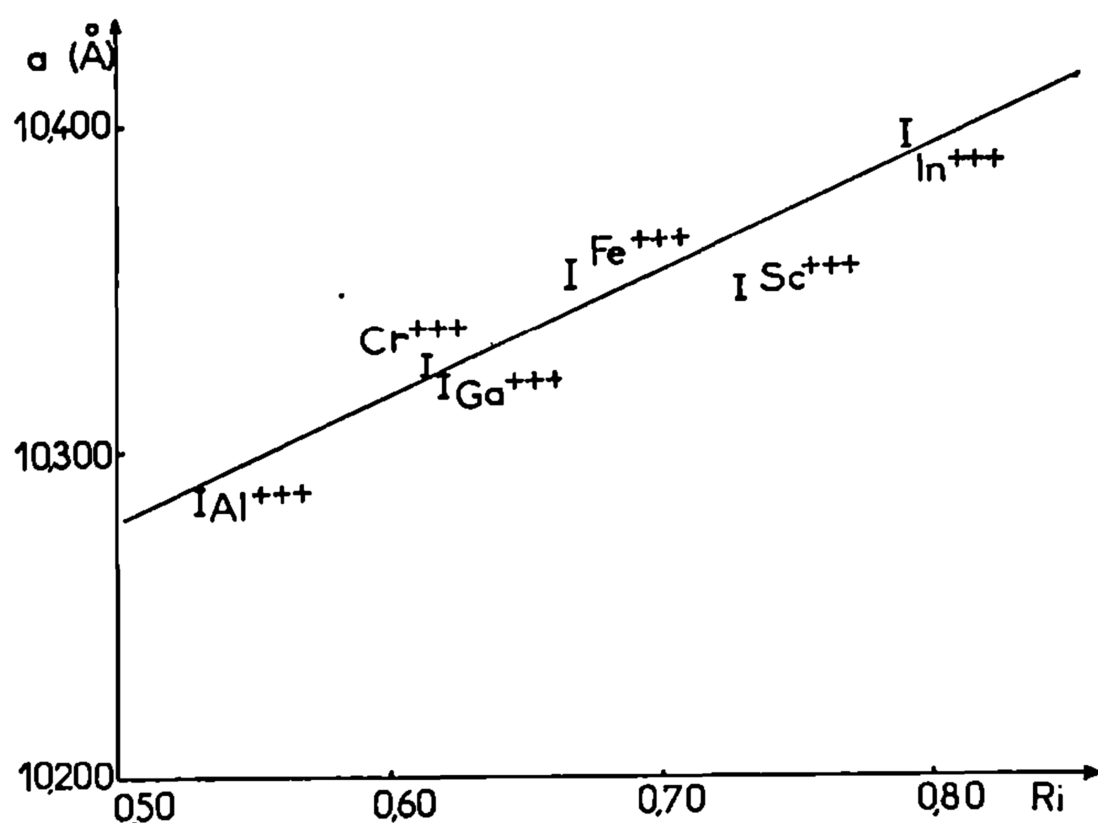
Une étude antérieure des substitutions oxygène-fluor dans la maille pyrochlore ([1]) ayant montré que l'on pouvait substituer jusqu'à deux ions fluor, nous nous sommes intéressés à la synthèse des composés $Cd_2M^VM^{III}O_5F_2$ avec $M^V = Nb$, Ta et $M^{III} = Al$, Ga, Se, In, Cr et Fe.

Les réactions sont effectuées en tube scellé de nickel, sous atmosphère d'argon. Les mélanges réactionnels $2\,CdO + 2\,CdF_2 + M_2O_5 + M'_2O_3$ sont portés à 900°C pendant 24 h, puis trempés. La réaction s'accompagne d'une forte contraction de volume et les composés obtenus sont fortement frittés.

Tous ces composés, à l'exception de celui contenant de l'indium, cristallisent dans le système cubique avec les extinctions caractéristiques de la structure pyrochlore. Les paramètres de maille sont donnés dans le tableau suivant :

	a (Å).
$Cd_2NbAlO_5F_2$	10,287 ± 0,002
$Cd_2NbCrO_5F_2$	10,327 ± 0,002
$Cd_2NbGaO_5F_2$	10,320 ± 0,002
$Cd_2NbFeO_5F_2$	10,350 ± 0,002
$Cd_2NbScO_5F_2$	10,344 ± 0,002
$Cd_2TaAlO_5F_2$	10,228 ± 0,002
$Cd_2TaCrO_5F_2$	10,349 ± 0,002
$Cd_2TaFeO_5F_2$	10,361 ± 0,002
$Cd_2TaScO_5F_2$	10,382 ± 0,004

La figure montre la variation du paramètre *a* de la maille cubique de $CdNbM^{III}O_5F_2$ en fonction du rayon ionique de M^{3+}. Les valeurs de ces rayons sont extraites d'une étude systématique de R. D. Shannon et C. T. Prewitt ([2]) sur une série d'oxydes et de fluorures et correspondent à un cation coordonné octaédriquement. Les valeurs des rayons sont les suivantes : $r(Al^{3+}) = 0{,}530$ Å, $r(Cr^{3+}) = 0{,}615$ Å, $r(Ga^{3+}) = 0{,}620$ Å,



$r(Fe^{3+}) = 0{,}645$, $r(Sc^{3+}) = 0{,}730$ Å. Les écarts à la variation linéaire sont vraisemblablement dus à la déformation des octaèdres B_2X_6 : nous déterminons actuellement le paramètre de position x pour confirmer cette hypothèse.

Le composé $Cd_2NbInO_5F_2$ possède une structure de type pyrochlore, mais déformée, sans doute en raison de la taille importante de l'ion In^{3+} ($r = 0{,}790$ Å). Le paramètre de la maille pseudo-cubique est $a = 10{,}396 \pm 0{,}002$ Å. Nous avons déjà constaté des écarts à la symétrie cubique dans des pyrochlores contenant de gros cations dans les sites B, en particulier dans Cd_2NbZrO_6F [3]. Ces déformations de la maille de composés contenant de l'indium en coordinence octaédrique ont également été observées par J. Chassaing [4] dans la weberite.

Les pyrochlores $Cd_2NbCrO_5F_2$ et $Cd_2TaCrO_5F_2$ sont paramagnétiques; l'étude des susceptibilités en fonction de la température montre que la loi de Curie-Weiss est suivie au-dessus de 120°K. Le moment magnétique expérimental $\mu_{exp} = 3{,}80$ M.B correspond bien aux trois électrons d non appariés. Des mesures spectroscopiques sur la solution solide $Cd_2NbAl_{1-x}Cr_xO_5F_2$ sont en cours pour préciser l'environnement exact de l'ion Cr^{3+}.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) D. Laguitton et J. Lucas, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 228.
(2) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925-946.
(3) D. Laguitton et J. Lucas, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 105.
(4) J. Chassaing, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2188.

*(Laboratoire de Chimie minérale D,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes, Ile-et-Vilaine.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'étude du système : diuranate de sodium-hémipentoxyde de vanadium.* Note (*) de Mme **Elvira Lopez de Rodriguez**, MM. **Christian Dion** et **Jean-Marie Leroy**, transmise par M. Georges Champetier.

L'interaction du diuranate de sodium et de l'hémipentoxyde de vanadium, entre 400 et 1000°C a permis l'identification et la préparation de trois phases nouvelles : l'orthovanadate de sodium et d'uranyle $NaUO_2VO_4$, l'uranitrimétavanadate de sodium $Na[UO_2(VO_3)_3]$ et le complexe uranivanadique $Na_2U_2O_7, 7V_2O_5$.

L'examen du système $Na_2U_2O_7$-V_2O_5 entre dans le cadre de l'étude du système ternaire UO_3-V_2O_5-Na_2O. Le but du travail n'est pas de déterminer le diagramme d'équilibre mais de prouver l'existence et de procéder aux diverses préparations, par réactions en phases solides, des uranivanadates de sodium.

Les travaux, d'abord effectués à la température de 700°C ([1]), sont étendus au domaine 400-1 000°C. Les composés de départ : $Na_2U_2O_7$ et V_2O_5 broyés et mélangés intimement en proportions variables, sont introduits dans des tubes en silice puis placés pendant 5 jours dans des fours respectivement réglés aux températures de 400, 500, 600, 700, 800 et 1000°C.

Dès la valeur 1/9 du rapport V/U les clichés X montrent l'apparition de raies nouvelles dont l'intensité croît en fonction de la concentration en hémipentoxyde. Pour le rapport $V/U = 1$, la phase apparaît pure aux rayons X, l'analyse chimique confirme la formule $NaUVO_6$. Le composé, préparé par fusion d'un sel d'uranyle et de métavanadate de sodium [([2]),([3])] présente un spectre X différent du nôtre. Pour confirmer notre travail la synthèse a été envisagée à partir du mélange équimoléculaire UO_3-$NaVO_3$, le spectre X du composé obtenu est identique à celui attribué à $NaUVO_6$. Cette phase se forme dès la température de 400°C mais dans ces conditions la réaction est lente et reste incomplète. Pour les températures supérieures à 800°C il est nécessaire d'opérer dans des capsules de platine, en raison de l'attaque de la silice par le composé.

L'étude magnétochimique fait apparaître un très faible paramagnétisme indépendant de la température, d'après les travaux antérieurs [([4]), ([5])] ceci confirme bien le degré d'oxydation VI pour l'uranium et V pour le vanadium. Ce composé peut être rapproché de la carnotite $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ ou bien considéré comme un orthovanadate de sodium et d'uranyle $NaUO_2VO_4$. Le spectre infrarouge de cette phase présente des bandes d'absorption à 970 et 885 cm^{-1} caractéristiques des groupements UO_2^{++} et VO_4^{---} ([6]), ce qui milite en faveur de la deuxième formule. Des travaux sont en cours pour essayer de confirmer cette hypothèse.

TABLEAU.

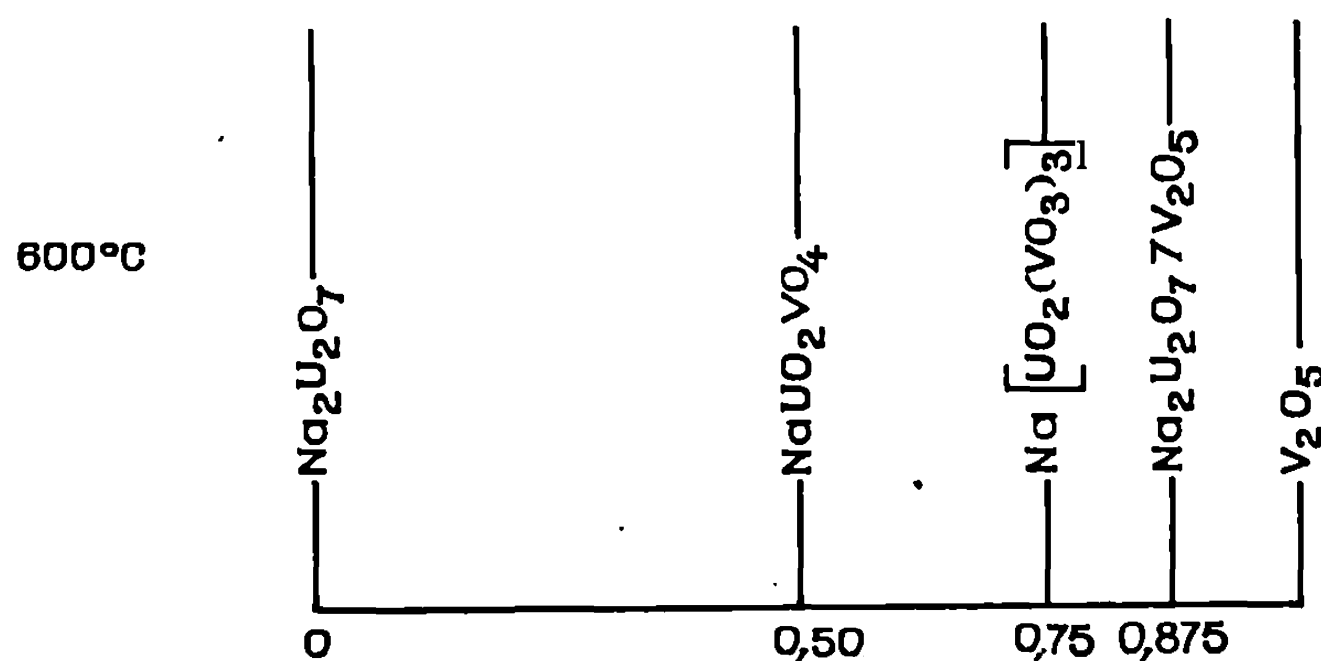
Spectres de diffraction X.

$NaUO_2VO_4$.		$Na[UO_2(VO_3)_3]$.		$Na_2U_2O_7, 7V_2O_5$.	
d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
7,76	100	12,96	50	9,72	20
6,39	25	6,50	30	7,34	25
5,85	75	5,99	30	5,96	10
5,12	25	5,42	55	4,78	10
4,61	25	4,32	60	4,30	50
4,37	10	3,44	15	3,63	5
4,12	50	3,32	15	3,39	50
3,97	65	3,04	15	3,22	20
3,37	40	2,976	100	3,07	10
3,20	60	2,899	45	3,00	100
3,18	70	2,706	50	2,926	20
2,970	65	2,450	25	2,900	25
2,666	20	2,248	40	2,732	25
2,590	40	2,216	50	2,454	30
2,141	40	2,125	35	2,257	20
1,978	50	1,853	20	2,177	10
1,939	25	1,747	15	1,975	10
1,932	20	1,715	65	1,803	15
1,787	15	1,698	10	1,725	60
1,761	25	1,659	20	1,600	20
1,658	20	1,634	15	1,492	40
1,638	20	1,596	30	–	–
1,527	15	1,487	45	–	–
–	–	1,449	25	–	–
–	–	1,406	25	–	–

Pour les valeurs supérieures à l'unité du rapport V/U l'examen cristallographique révèle l'existence d'une seconde phase inédite pure pour la valeur V/U = 3 et qui apparaît dans tout le domaine de température 400-1000°C, l'analyse chimique confirme la formule $NaUV_3O_{11}$. La magnétochimie confirme les états d'oxydation : U_{VI} et V_V. Le spectre infrarouge de cette phase présente une bande d'absorption unique vers 1010 cm^{-1}, l'absence de la bande habituellement attribuée à l'ion UO_2^{++} vers 960 cm^{-1} postulerait en faveur d'une formule du type $Na[UO_2(VO_3)_3]$: l'uranitrimétavanadate de sodium [(7), (8)].

L'examen du domaine riche en hémipentoxyde montre, sans ambiguïté, l'existence d'une troisième phase inédite pour la valeur 7 du rapport V/U, l'analyse chimique confirme la formule $NaUV_7O_{21}$. La bande d'absorption unique vers 1005 cm^{-1} dans le spectre infrarouge de cette phase semble confirmer l'existence d'un complexe uranivanadique. Si la température minimale de formation est toujours de 400°C une évolution du système se manifeste vers 700°C. L'étude est effectuée dans deux creusets de platine

s'emboîtant parfaitement car les corps obtenus sont des sels grimpants. L'analyse radiocristallographique, effectuée après refroidissement des échantillons portés à une température supérieure à 700°C révèle l'existence d'uranitrimétavanadate de sodium et d'hémipentoxyde de vanadium.



Système diuranate de sodium-hémipentoxyde de vanadium.

En résumé, l'étude radiocristallographique du système $Na_2U_2O_7$-V_2O_5 a permis l'identification et la préparation de trois phases inédites (*fig.*). Ces composés apparaissent dès 400°C souvent à l'état de traces et mal cristallisés, mais se forment quantitativement pour des températures supérieures.

La magnétochimie confirme les états d'oxydation supérieurs pour l'uranium et le vanadium dans ces composés et les spectres infrarouges militent en faveur des formules, $NaUO_2VO_4$: l'orthovanadate de sodium et d'uranyle; $Na[UO_2(VO_3)_3]$: l'uranitrimétavanadate de sodium et $Na_2U_2O_7$, $7V_2O_5$: un complexe uranivanadique.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) E. Lopez de Rodriguez, *Diplôme d'Études supérieures*, Lille, 1966.
(2) G. Canneri et V. Pestelli, *Gazz. Chim. Ital.*, 54, 1924, p. 641.
(3) P. Barton, *J. Minér. Soc. Amer.*, 43, 1958, p. 799.
(4) J. M. Leroy, *Rev. Chim. minér.*, 41, 1967, p. 129.
(5) W. Klemm et E. Hoschek, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 226, 1936, p. 361.
(6) G. Tridot, *Thèse*, Paris, 1955.
(7) Kolba, Sirotkina et Van-Si-Hua, *Akad. Nauk.*, 113, 1963, p. 148.
(8) J. Nicole, *Thèse de Docteur ès sciences*, Lille, 1967.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée,*
Faculté des Sciences de Lille
et Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Solides,
École Nationale Supérieure de Chimie
de Lille,
B. P. n° 40, 59-*Annappes, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparations du chloredisulfate de nitryle.* Note (*) de MM. SERGE NOËL, YVES AUGER et MICHEL WARTEL, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse classique de $NO_2S_2O_6Cl$ ne donne pas un produit pur. Les auteurs expliquent les raisons de cet échec et améliorent la préparation en travaillant avec un excès d'anhydride sulfurique.

D'autre part, ils proposent une méthode basée sur la chloruration du disulfate de nitryle. En combinant leurs résultats, ils déduisent une préparation simple de $NO_2S_2O_6Cl$ pur.

L'action de l'anhydride sulfurique sur un chlorure se résume habituellement au schéma



(I) $$n SO_3 + MCl \rightarrow M(SO_3)_nCl.$$

La formation de chlorepolysulfates s'interprète par des réactions acides-bases de Lewis. L'étude, tant chimique que structurale entreprise sur les dérivés du type XS_2O_5Y nous a conduits à nous intéresser aux chloredisulfates qui s'intègrent normalement dans cette série (X = OM, Y = Cl) et plus particulièrement au sel de nitryle (M = NO_2), dont l'intérêt est d'être très réactif.

Le problème posé par la synthèse des chloredisulfates a été résolu d'une façon simple si M = Na, K, NH_4 ou NO [(1), (2), (3)]. Il en est différemment quand M = NO_2; en effet, si la méthode préconisée par Vandorpe (4) conduit à $NO_2S_2O_6Cl$ pur, elle nécessite cependant une expérimentation très longue et difficile à mener à bien. Par ailleurs, les synthèses proposées par Weinreich (2) et Batey, Sisler (5), plus aisées, n'aboutissent pas à des produits présentant un degré suffisant de pureté.

Il nous a donc semblé utile de proposer des méthodes de préparation du chloredisulfate de nitryle qui soient à la fois rapides et sûres. Dans ce but, nous avons repris les travaux de Batey-Sisler et Weinreich pour essayer d'interpréter leurs résultats.

1. SYNTHÈSE DU CHLOREDISULFATE DE NITRYLE. — Les travaux de Batey et Sisler, d'une part et de Weinreich de l'autre, sont réalisés avec un excès de chlorure de nitryle par rapport à l'anhydride sulfurique, soit par action directe à — 75°C (5), soit dans SO_2 liquide solvant (2). L'analyse de leurs produits en % est donnée dans le tableau ci-après (lignes I et II).

La pureté de leurs produits est insuffisante par suite d'un défaut de Cl^- important (12 % Batey-Sisler), (10 % Weinreich). Ceci laisse supposer la présence de polysulfates aux côtés de $NO_2(SO_3)_2Cl$. Il nous faut donc admettre l'existence d'une réaction parasite les formant avec élimination de chlore.

TABLEAU.

	Cl^-.	S^{VI+}.	N total.	N nitreux.	H^+.
Théorique $NO_2(SO_3)_2Cl$.....	14,70	26,50	5,80	–	2,48
Batey-Sisler : I..........	12,90	26,65	5,48	–	–
Weinreich : II..........	13,16	26,84	5,43	Traces	2,45
III..........	14,13	26,88	5,94	Traces	2,45
IV..........	14,73	26,62	5,70	o	2,47
V..........	14,55	25,50	5,72	o	2,45
VI..........	14,69	26,59	5,77	o	2,45

Une telle réaction peut s'interpréter par une polarisation partielle du chlorure de nitryle suivant :



(II) $$NO_2Cl \rightleftharpoons NO_2^-Cl^+,$$

déjà observée lors de l'étude de la réaction [6],



(III) $$HSO_3Cl + NO_2Cl \rightarrow NOHSO_4 + Cl_2.$$

(III) était d'ailleurs nettement facilitée par l'intervention d'un solvant assez dissociant (CH_3NO_2).

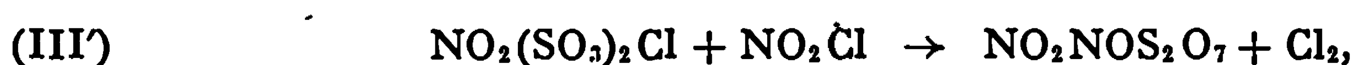
Pour étayer l'hypothèse d'une telle polarité de NO_2Cl, nous avons voulu montrer que l'emploi d'un solvant comme le nitrométhane devait favoriser la réaction parasite (III') si la synthèse du chloredisulfate était réalisée avec un excès de NO_2Cl.

Ainsi, le solide obtenu, après addition d'une solution de SO_3 dans le nitrométhane à une solution de NO_2Cl en excès dans le même solvant à — 25°C, ne contient plus l'élément chlore. Dans le spectre infrarouge, on caractérise les bandes d'absorption des ions NO_2^+ et NO^+, ainsi que celles de $S_2O_7^{--}$. En conséquence, on peut considérer que la réaction de synthèse



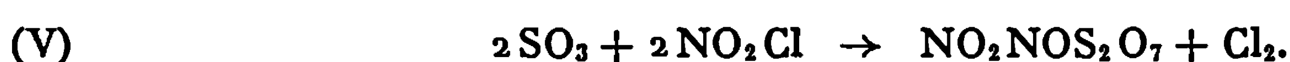
(IV) $$2SO_3 + NO_2Cl \rightarrow NO_2(SO_3)_2Cl$$

est suivie de



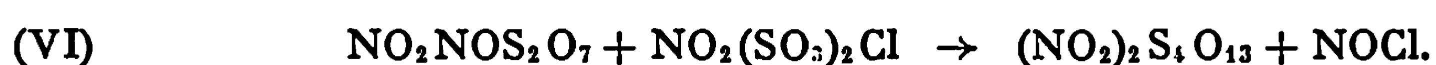
(III') $$NO_2(SO_3)_2Cl + NO_2Cl \rightarrow NO_2NOS_2O_7 + Cl_2,$$

soit globalement



(V) $$2SO_3 + 2NO_2Cl \rightarrow NO_2NOS_2O_7 + Cl_2.$$

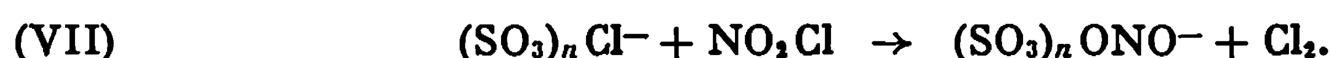
Cependant, si on identifie Cl_2 par spectroscopie Raman dans la phase volatile, l'analyse du solide fait apparaître un rapport S/N voisin de 1,40 que ne justifie pas la présence de $NO_2NOS_2O_7$ seul, pur. Ce composé, qui n'a jamais été isolé de façon certaine [7], doit être très instable et pourrait réagir avec le chloredisulfate formé intermédiairement :



(VI) $$NO_2NOS_2O_7 + NO_2(SO_3)_2Cl \rightarrow (NO_2)_2S_4O_{13} + NOCl.$$

En effet, l'hypothèse d'un mélange de $NO_2NOS_2O_7$ et $(NO_2)_2S_4O_{13}$ est en accord avec les résultats analytiques et avec le rapport N nitreux/N total inférieur à 0,5. D'autre part, nous avons vérifié que (V) se faisait bien par l'étape intermédiaire (IV), puisque le même résultat final est obtenu en mettant le chlorure de nitryle au contact de $NO_2(SO_3)_2Cl$ dans CH_3NO_2 solvant.

Ainsi la polarisation de NO_2Cl suivant (II) justifie les réactions (III) et (III') généralisables en



(VII) $$(SO_3)_nCl^- + NO_2Cl \rightarrow (SO_3)_nONO^- + Cl_2.$$

Pour éliminer l'intervention de cette réaction dans la synthèse du chloredisulfate, il fallait donc utiliser des solvants peu dissociants et éviter de se trouver en excès de chlorure de nitryle. Nous avons alors repris la méthode proposée par Weinreich, mais en inversant l'ordre d'introduction des réactifs. Le dosage de la phase solide est donnée dans le tableau, ligne III.

On constate que le chloredisulfate obtenu est plus pur (96 %) que ceux synthétisés par Batey-Sisler et par Weinreich. Toutefois, la présence de polysulfates en très faible proportion peut se justifier par une hétérogénéité locale et par la constante diélectrique encore appréciable de l'anhydride sulfureux liquide ($\varepsilon \# 18$ à $-25°C$).

2. Préparation a partir de $(NO_2)_2S_2O_7$. — Une étude systématique de la chloruration des disulfates par le chlorure de thionyle a été réalisée [8]; elle peut se résumer par la réaction globale ($M = NO, NH_4$) :



(VIII) $$M_2S_2O_7 + SOCl_2 \rightarrow 2MSO_3Cl + SO_2.$$

Toutefois, si $M = NO_2$, on aboutit au chloredisulfate suivant :



(IX) $$(NO_2)_2S_2O_7 + SOCl_2 \rightarrow NO_2(SO_3)_2Cl + NO_2Cl + SO_2.$$

Par analogie avec (VIII), on peut imaginer que le chloredisulfate de nitryle et le chlorure de nitryle proviennent de NO_2SO_3Cl, composé instable et non isolé à ce jour :



(X) $$2NO_2SO_3Cl \rightarrow NO_2(SO_3)_2Cl + NO_2Cl.$$

Le disulfate, préparé selon la méthode de Goddard, Hughes et Ingold [9] est mis au contact du chlorure de thionyle en très léger excès, à température ambiante. Après filtration et lavage à SO_2 liquide, on recueille un résidu dont les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau, ligne IV.

3. Amélioration du procédé de synthèse. — L'absence de polysulfates dans la réaction (IX) peut s'expliquer par la volatilité du chlorure de nitryle à température ordinaire et la faible constante diélectrique du milieu (ε $SOCl_2 \# 9{,}25$), ce qui empêche (III'); de plus, on peut supposer que les polysulfates, qui se formeraient éventuellement seraient eux-mêmes chlorurés par $SOCl_2$. Cette dernière remarque permet de penser que les

faibles quantités de polysulfates qui peuvent se former dans la synthèse directe $NO_2Cl + SO_3$ sont transformés en chloredisulfate de nitryle en présence de $SOCl_2$.

Nous avons donc repris les réactions décrites en (1) dans $SOCl_2$ solvant (dilué par SO_2 pour des raison d'homogénéisation). On opère à — 20°C, avec un excès de SO_3. Après addition de la solution de NO_2Cl, le solide est isolé par filtration et lavé à SO_2 liquide.

Le résultats de l'analyse sont consignés dans le tableau, lignes V et VI. Cette dernière méthode, exploitant les résultats obtenus en 1 et 2, utilise des réactifs plus faciles à obtenir que $(NO_2)_2S_2O_7$ et permet la synthèse du chloredisulfate de nitryle pur.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) HIXSON et TENNEY, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 1941, p. 1477.
(2) WEINREICH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2820.
(3) PUSKARIC et HEUBEL, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 1123.
(4) VANDORPE et HEUBEL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6619.
(5) BATEY et SISLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3408.
(6) WARTEL, NOËL et HEUBEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 921.
(7) WEBER, *Pogg. Ann.*, 123, 1864, p. 339.
(8) AUGER, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Lille, 1970.
(9) GODDARD, HUGHES et INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2559.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie minérale I, C. 8,
B.P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure du collybolide, nouvelle substance sesquiterpénique extraite du* Collybia maculata *Alb. et Sch. ex Fries* (*Basidiomycètes*). Note (*) de Mme Anne-Marie Bui, MM. Joseph Parello, Pierre Potier et Maurice-Marie Janot, Membre de l'Académie.

En 1911, Goris et Mascré ([1]) ont isolé du *Collybia maculata* Alb. et Sch. ex Fries, un composé nouveau, F 201-202° (bloc de Maquenne), qu'ils retrouvent également chez un autre Champignon supérieur : *Hebeloma firmum* Ricken non Fries = *Hebeloma truncatum sensu* Lange.

Reprenant ces travaux, en 1957, l'un de nous (M.-M. J.) avec J. Le Men et H. Pourrat ([2]), modifie la technique d'extraction, retrouve le composé décrit par les auteurs précédents et lui attribue le nom de collybolide; des ambiguïtés subsistent alors quant à la formule brute. En 1961, avec l'aide de la spectrométrie de masse, la formule brute du collybolide est établie : $C_{22}H_{20}O_7$ ([3]).

Au cours de la présente étude, la technique d'extraction, de nouveau modifiée, a permis, d'une part d'augmenter les rendements en collybolide, d'autre part de faire apparaître le collybolide comme un *artefact* dérivant d'un précurseur dont la structure reste à élucider. En effet, si l'on utilise, comme matière première, des champignons frais lyophilisés, l'extraction conduit à un très faible rendement en collybolide, ce dernier étant remplacé par un produit majoritaire à caractère d'acide carboxylique; si l'on utilise des champignons rapidement séchés, le collybolide devient majoritaire; enfin, l'extrait brut, provenant de la matière première lyophilisée, s'enrichit en collybolide, par chauffage à l'étuve à 110°.

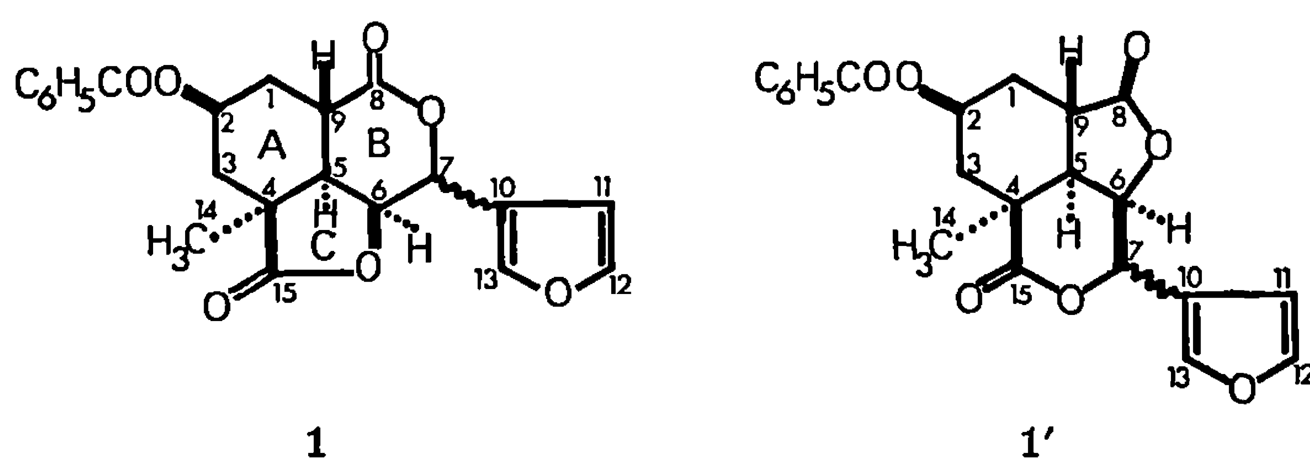
Le collybolide cristallise dans l'alcool à 95°, F 210° (Kofier), système orthorhombique $P\,2_1 2_1 2_1$, $[\alpha]_D + 17°$ ($CHCl_3$); $C_{22}H_{20}O_7$ (M^+ 396). Par saponification (KOH éthanolique 0,2 N), on obtient de l'acide benzoïque et un mélange complexe d'au moins six produits (chromatographie sur couche mince de silice) duquel il est possible d'isoler trois alcools isomères $C_{15}H_{16}O_6$ (M^+ 292) : les collybolidols α, β et γ. Le collybolidol α peut être benzoylé et conduit à un isomère du collybolide (M^+ 396), F 244°; $[\alpha]_D - 40°$ ($CHCl_3$).

On peut ainsi considérer le collybolide comme l'ester benzoïque d'un alcool $C_{15}H_{16}O_6$. Le spectre ultraviolet du collybolide, mesuré dans l'éthanol pour des raisons de solubilité, présente un maximum à 233 nm ($\varepsilon = 16\,800$), attribuable non seulement au chromophore benzoate, mais aussi à une bande de transfert électronique analogue à celle trouvée dans le cas de furanno-lactones ([4]). Le spectre infrarouge (nujol) comporte

les bandes à 1730 (ester benzoïque), 1745 (δ-lactone), 1790 (γ-lactone), 1605 et 710 (benzène monosubstitué), 3100, 1505 et 880 cm^{-1} (cycle furannique) [5]. L'examen du spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) met en évidence la présence d'un cycle furannique β-monosubstitué [6] et d'un groupe méthyle tertiaire.

L'existence de deux cycles lactoniques, en plus de l'ester benzoïque, est confirmée par acidimétrie [7] : trois équivalents de soude sont consommés. Le collybolide se présente ainsi comme l'ester benzoïque d'un alcool : $C_{15}H_{16}O_6$, comprenant deux fonctions lactones (γ- et δ-), un cycle furannique β-monosubstitué et un groupement méthyle tertiaire.

L'hypothèse de travail la plus plausible consiste à admettre que l'alcool $C_{15}H_{16}O_6$ est de nature sesquiterpénique. Des considérations biogénétiques [8], jointes aux résultats de l'hydrogénation catalytique et à l'étude approfondie des spectres de R. M. N. permettent d'assigner au collybolide



l'une des deux formules 1 ou 1'. L'hydrogénation catalytique du collybolide (charbon palladié à 10 %, éthanol), conduit à deux types de produits : l'un *tétrahydrogéné* (Rdt 20 %) : $C_{22}H_{24}O_7$ (M^+ 400), résultant de la seule hydrogénation du cycle furannique et constitué, en fait, par un mélange de deux produits, vraisemblablement épimères en C_{10} : le tétrahydrocollybolide A (75 %) et le tétrahydrocollybolide B (25 %), caractérisés par leurs spectres de R. M. N; l'autre, *hexahydrogéné* (Rdt 80 %), $C_{22}H_{26}O_7$ (M^+ 402), résultant à la fois de l'hydrogénation du cycle furannique et de l'une des deux fonctions lactones; très polaire, ce produit réagit avec le diazométhane, pour conduire à un mélange, en partie égales, de deux esters méthyliques (3 ou 3', $R=CH_3$), épimères en C_{10} : $C_{23}H_{28}O_7$ (M^+416); infrarouge : 1730 (ester benzoïque, groupes carbométhoxyles), 1785 cm^{-1} (γ-lactone); R. M. N. : ($CDCl_3$) : δ 3,62 et 3,64, deux singulets (groupes carbométhoxyles).

L'hydrogénolyse du collybolide est à rapprocher de cas analogues de furanno-lactones terpéniques, telle la limonine [9]. La persistance, dans le spectre infrarouge du mélange des dérivés méthylés des hexahydrocollybolides, d'une bande γ-lactone, permet, d'une part, d'attribuer une position allylique, voisine du cycle furannique au carbone 7 du cycle δ-lactonique et n'est compatible, d'autre part, qu'avec l'une des deux formules 1 ou 1' pour le collybolide.

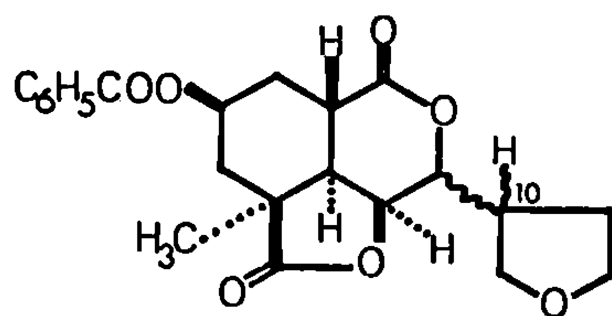
TABLEAU I.

Déplacements chimiques
et multiplicité des signaux des spectres de R.M.N. du collybolide et du tétrahydrocollybolide A
(solvant $CDCl_3$; 100 MHz).

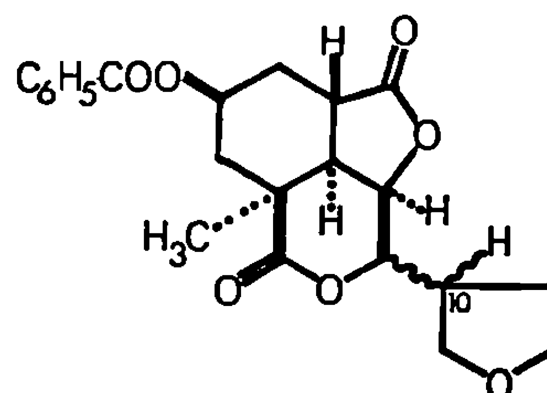
Les abréviations employées sont les suivantes : S, singulet; D, doublet; Dd, doublet dédoublé; (e) élargi.]

	Collybolide.	Tétrahydro-collybolide A.		Collybolide.	Tétrahydro-collybolide A.
CH_3	1,20 S	1,30	H_5	2,14 Dd	2,14
H_{1e}	2,69 Ddd (e)	2,74	H_6	5,71 Dd	5,49
H_{1a}	1,80 Dd (e)	1,88	H_7	5,63 Dd	4,37
H_2	4,79 Dd (e)	4,85	H_9	3,38 Ddd	3,34
H_{3e}	2,27 Ddd	2,31	H_{11}	6,51 Dd	–
H_{3a}	1,79 D	1,87	H_{12}-H_{13}	env. 7,5	entre 3,65 et 4,15

ANALYSE DES SPECTRES DE R. M. N. DU COLLYBOLIDE ET DÉRIVÉS D'HYDROGÉNATION. — Les résultats de cette analyse (double résonance, 100 MHz) ([10]) sont consignés dans le tableau I : tous les protons de la molécule de collybolide se trouvent identifiés.



2 (A et B)



2' (A et B)

Certains points de l'analyse spectrale ci-dessus amènent les commentaires suivants : la faible valeur des constantes de couplage, observées dans les cas du collybolide (1 ou 1') et du mélange des tétrahydrocollybolides A et B (2 ou 2'), pour les protons 5, 6 et 7, ne permet pas d'établir, avec certitude, une relation de voisinage entre ces protons (protons séparés par trois liaisons H—C—C—H). La constante de couplage ($J_{6,7} =$ 1,0-1,2 Hz) entre les protons 6 et 7 ne permet pas non plus d'affirmer que ces protons sont voisins (^3J de faible valeur), ou séparés par quatre liaisons. Il en est de même pour les protons 5 et 6 ($J_{5,6} =$ 2,0 Hz). Dans les deux cas, l'éventualité d'un ^3J apparaît seule compatible avec l'ensemble des résultats

observés. L'utilisation de l'effet Overhauser nucléaire, en cours, devrait permettre de confirmer cette relation de voisinage.

Les valeurs des constantes de couplages $J_{5,6} = 2{,}0$ Hz, $J_{5,9} = 13{,}6$ Hz, $J_{2,1e} = 4\text{-}5$ Hz et $J_{2,3e} = 5{,}6$ Hz, permettent de préciser les configurations

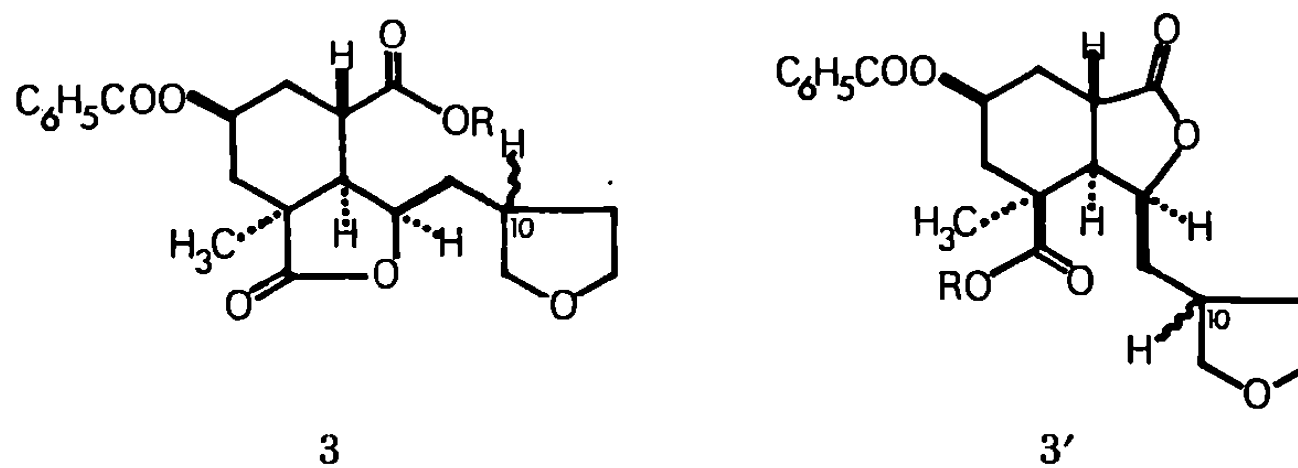
TABLEAU II.

Constantes de couplage en hertz du collybolide ($CDCl_3$).

$J_{1e,1a}$........	14,1	$J_{2a,3a}$........	env. 0	$J_{5,6}$........	2,0
$J_{1e,3e}$........	1,6	$J_{3e,3a}$........	12,0	$J_{6,7}$........	1,0–1,2
$J_{2,1e}$........	4–5	$J_{1e,9}$........	6,0	$J_{7,13}$........	env. 1,2
$J_{2,3e}$........	5–6	$J_{1a,9}$........	11,5	$J_{11,12}$........	1,7
$J_{1,2a}$........	env. 0,7	$J_{5,9}$........	13,6	$J_{11,12}$........	1,0

relatives des carbones 2, 4, 5, 6 et 9. Dans le cas de la formule 1 ou 1', la jonction des cycles A/B est *trans*, celle des cycles B/C et A/C est *cis*.

La configuration du C_2 correspond à celle où le groupement ester benzoïque occupe la position axiale sur le cycle A (l'étude des modèles moléculaires



3 3'

indique que le cycle A doit adopter très vraisemblablement la conformation chaise); l'absence de couplage 2, 1 *a* et 2, 3*a* doit correspondre à une déformation du cycle A tendant à rapprocher le groupement $—O—CO—C_6H_5$ de la liaison $C_4—C=O$. La conformation « super-chaise » qui en résulte pourrait être stabilisée par interaction dipolaire entre l'ester benzoïque et le fonction lactone voisine.

La configuration du carbone 7 ne ressort pas, en toute rigueur, de l'étude présente et fera l'objet de recherches ultérieures.

Les structures 1 et 1' diffèrent par la position respective de la γ-lactone et de la δ-lactone. La structure 1 présente, au voisinage du carbonyle de la γ-lactone, un carbone tétrasubstitué; par contre, dans la structure 1', ce carbone est trisubstitué. A ce stade, les données spectrales en R. M. N. du proton du collybolide et dérivés d'hydrogénation ne permettent pas un choix entre ces deux structures.

L'analyse, en cours, des spectres de diffraction par les rayons X du collybolide ainsi que l'étude des spectres de résonance magnétique du ^{13}C

devraient permettre de choisir entre les deux configurations relatives proposées, 1 ou 1′.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) A. Goris et M. Mascré, *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 1082.

(2) M.-M. Janot, J. Le Men et H. Pourrat, Travaux non publiés.

(3) Détermination effectuée par le Professeur Arigoni (Zürich).

(4) A. I. Scott, *Interpretation of the ultraviolet spectra of natural products*, Pergamon Press (1964).

(5) *Inter alia* : A. Quilico, F. Piozzi et M. Pavian, *Tetrahedron*, 1, 1957, p. 177.

(6) J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High resolution N. M. R. spectroscopy*, 2, Pergamon Press, p. 782-786.

(7) Détermination effectuée par M. P. Poirier (Roussel-Uclaf).

(8) W. Parker et J. S. Roberts, *Quart. Rev.*, 21, 1967, p. 331.

(9) A. Melera, K. Schaffner, D. Arigoni et O. Jeger, *Helv. chim. Acta*, 40, 1957, p. 1420.

(10) Détermination effectuée grâce à M. A. Horeau, par Mme Lacombe (Collège de France).

(11) M. P. De Mayo (London, Canada) a eu avec nous d'utiles discussions.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des acides méthoxy-5 et méthoxy-6 β-(benzofuryl-3) propioniques.* Note (*) de MM. **François Boyer** et **Claude Fournier**, présentée par M. Georges Champetier.

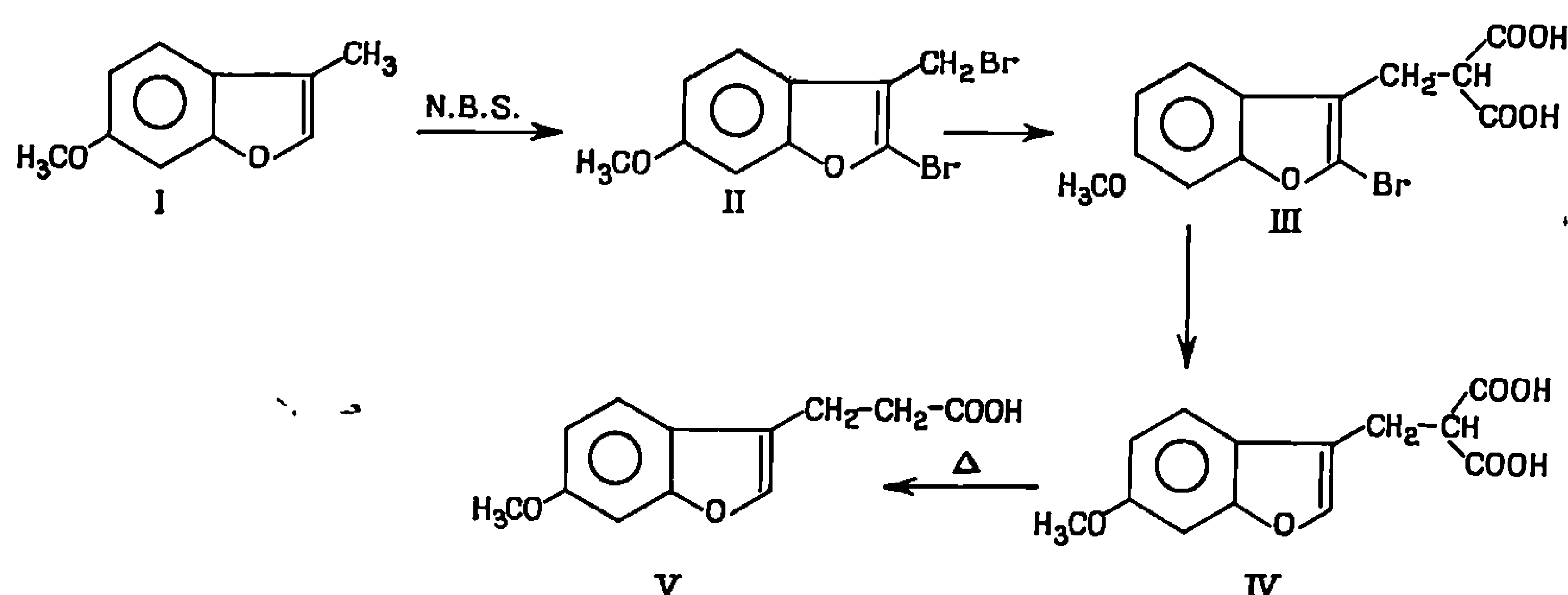
Les acides méthoxy-5 et méthoxy-6 β-(benzofuryl-3) propioniques sont préparés à partir des méthoxy coumarones correspondantes.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons décrit une préparation de l'acide β-(benzofuryl-3) propionique, matière première intéressante pour la synthèse d'un homologue de la tryptamine dans lequel l'atome d'azote hétérocyclique serait remplacé par un atome d'oxygène.

La présente Note concerne la préparation des acides méthoxy-5 et méthoxy-6 β-(benzofuryl-3) propioniques, point de départ pour la synthèse d'analogues oxygénés des alcaloïdes dérivés de la méthoxy-5 et méthoxy-6 tryptamine (sérotonine, bufoténine, harmaline, etc.).

1. Acide β-(méthoxy-6 benzofuryl-3) propionique. — Cet acide a été préparé selon la méthode décrite pour la synthèse de l'acide β-(benzofuryl-3) propionique ([1]); la suite des réactions pouvant se résumer dans le tableau A.

Tableau A.



— Méthyl-3 méthoxy-6 benzofuranne (I) : préparé selon la méthode de R. T. Foster et coll. ([2]).

— Bromo-2 bromométhyl-3 méthoxy-6 benzofuranne (II) : Solide blanc, F 104° (de l'eau et l'alcool).

Analyse : $C_{10}H_8O_2Br_2$, calculé %, C 37,50; H 2,50; Br 50,0; trouvé %, C 37,69; H 2,61; Br 49,65.

— Acide α-carboxy β-(bromo-2 méthoxy-6 benzofuryl-3) propionique (III) : Solide blanc, F 144° (de l'eau).

Analyse : $C_{13}H_{11}O_6Br$, calculé %, C 45,48; H 3,20; Br 23,32; trouvé %, C 45,23; H 3,32; Br 23,18.

— Acide α-carboxy β-(méthoxy-6 benzofuryl-3) propionique (IV) : Solide blanc, F 167° (de l'eau).

Analyse : $C_{13}H_{12}O_6$, calculé %, C 59,09; H 4,54; trouvé %, C 59,01; H 4,48.

— Acide β-(méthoxy-6 benzofuryl-3) propionique (V) : Solide blanc, F 145° (de l'eau).

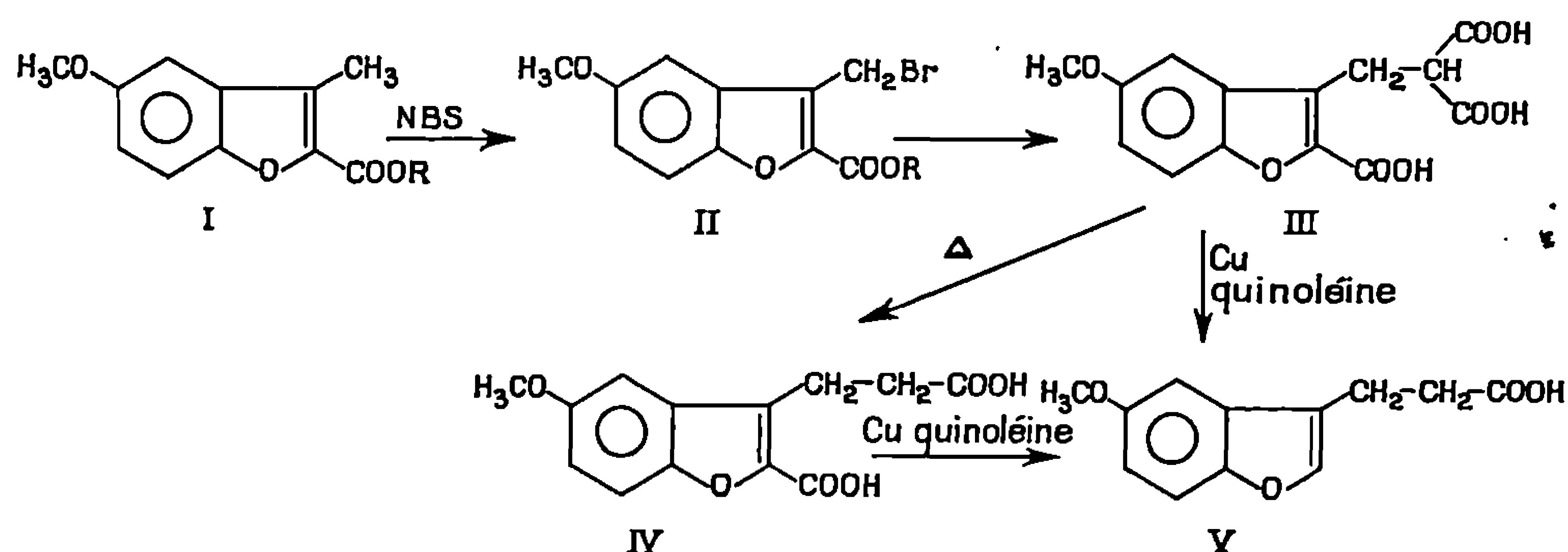
Analyse : $C_{12}H_{12}O_4$, calculé %, C 65,45; H 5,45; trouvé %, C 65,38; H 5,27.

Électrotitration : calculé, M = 220; trouvé, M = 223.

2. Acide β-(méthoxy-5 benzofuryl-3) propionique. — La méthode précédente n'a pu être utilisée pour la préparation de cet acide; l'action du N-bromosuccinimide sur le méthyl-3 méthoxy-5 benzofuranne ne conduit pas au bromo-2 bromométhyl-3 méthoxy-5 benzofuranne normalement attendu mais à un mélange de dérivés polybromés duquel par chromatographie sur colonne d'alumine on isole un dérivé tribromé et deux dérivés dibromés dont la structure n'est pas encore déterminée de façon absolue.

L'ensemble des réactions conduisant à cet acide peut se résumer dans le tableau B.

Tableau B.



— Carbéthoxy-2 méthyl-3 méthoxy-5 benzofuranne (I) : Préparé par condensation du méthoxy-4 phénol avec l'α-chloracétylacétate d'éthyle puis cyclisation par l'acide sulfurique. Cette méthode nous a semblé plus simple et plus rapide que celle préconisée par W. B. Whalley [3].

— Carbéthoxy-2 brométhyl-3 méthoxy-5 benzofuranne (II) : Solide blanc, F 96° (de l'alcool).

Analyse : $C_{13}H_{13}O_4Br$, calculé %, C 49,84; H 4,15; Br 25,55; trouvé %, C 49,91; H 4,08; Br 25,61.

— Acide α-carboxy β-(carboxy-2 méthoxy-5 benzofuryl-3) propionique (III) : Solide blanc, F 254° (de l'eau et l'alcool).

Analyse : $C_{14}H_{12}O_8$, calculé %, C 54,64; H 3,89; trouvé %, C 54,89; H 4,04.

— Acide β-(carboxy-2 méthoxy-5 benzofuryl-3) propionique (IV) : Solide blanc, F 234° (de l'eau et l'alcool).

Analyse : $C_{13}H_{12}O_{6}$, calculé %, C 59,09; H 4,54; trouvé %, C 59,32; H 4,55.

— Acide β-(méthoxy-5 benzofuryl-3) propionique (V) : Solide blanc, F 128° (de l'alcool).

Analyse : $C_{12}H_{12}O_{4}$, calculé %, C 65,45; H 5,45; trouvé %, C 65,31; H 5,39.

Électrotitration : calculé, M = 220; trouvé, M = 219.

Nous poursuivons l'étude de ces composés et de leurs dérivés.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) F. Boyer, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1546.
(2) R. T. Foster, A. Robertson et T. W. Healy, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1594.
(3) W. B. Whalley, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3479.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel, 21-Dijon,
Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la nature glyco-lipidique d'acides humiques extraits de tourbes.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Bloch**, **Jean-Claude Hubler**, **René Meneghel**, Mme **Christiane Petit-Sarlotte** et M. **Jean-Claude Wilhelm**, présentée par M. Georges Champetier.

Par dégradation d'acides humiques extraits de tourbes, on a obtenu une fraction lipidique et notamment un acide gras de formule voisine de $C_{33}H_{66}O_4$, et une phase glucidique formée d'un polyholoside dont le fractionnement nécessite une oxydation par les réactifs des doubles liaisons, et fournit sept sucres et un acide uronique.

La présence d'une fraction polysaccharidique dans la matière organique des sols a été signalée à de nombreuses reprises [(1), (4)]. On y a également décelé des acides gras et divers hydrocarbures (2). Nous avons effectivement isolé, à partir de quatre tourbes de provenance différente, une même phase lipidique, et d'autre part un acide uronique et sept sucres : arabinose, xylose, rhamnose, glucose, galactose, mannose et du fucose à l'état de traces.

Ces produits auraient pu être indépendants de la fraction humique contenue dans la tourbe (3). Mais notre attention a été attiré par le fait que ces substances accompagnent constamment l'acide humique dans les liqueurs servant à son extraction. Celle-ci est effectuée (5) par lavages de la tourbe par HCl 2 N, puis traitements par NH_3 4 N suivis d'une précipitation par HCl. Le précipité est ensuite très longuement purifié par électrodialyse de façon qu'aucun autre produit isssu de la tourbe initiale ne puisse le souiller. Or, nous retrouvons glucides et lipides dans les liqueurs chlorhydrique et ammoniacale, et dans les solutions aqueuses provenant de l'électrodialyse. Nous avons alors pensé que c'est l'acide humique lui-même, et non pas certaines fractions des sols, qui est constitué par des glycolipides.

La méthode de dégradation de l'acide humique, qui nous a donné pour l'instant les meilleurs résultats, consiste en un traitement par HI concentré et bouillant, puis en une hydrolyse prolongée en présence de soude. Nous séparons ensuite une phase lipidique et une phase glucidique.

La première est extractible par l'hexane ou CCl_4 bouillants. Elle contient notamment un acide gras, F 45°C $\pm$ 1 ; masse molaire, 530 $\pm$ 20 ; composition centésimale : C, 76 $\pm$ 1 ; H 11 $\pm$ 1 ; O, 13 (par différence).

Il ne donne aucune bande d'absorption en ultraviolet. Son spectre infrarouge présente :

— une bande large peu visible de 3 000 à 2 500 cm^{-1} (OH) ;

— deux bandes fortes à 2 940 et 2 800 cm^{-1} (C—H) ;

— une bande à 1700 cm^{-1} (C=O), à 1460 (CH_2), à 1375 (C—CH_3), à 720 cm^{-1} $(CH_2)_n$.

Ses sels de sodium ou de baryum montrent la transformation de la bande C=O à 1700 en bande —COO^- à 1550 cm^{-1}.

Les spectres R. M. N. (60 MHz, $\delta^{TMS}.10^{-6}$) indiquent la présence de groupements CH_2 et CH_3 à 1,25 et 0,9, mais le proton carboxylique a été jusqu'ici difficile à mettre en évidence. Il n'y a pas de protons aromatiques ou éthyléniques. Toutes ces données, complétées par nos dosages acidimétriques et potentiométriques, nous permettent de penser que nous sommes en présence d'un acide gras ramifié polyfonctionnel, de formule brute voisine de $C_{33}H_{66}O_4$. Une autre fraction lipidique est probablement formée des esters correspondants.

On doit noter que la masse molaire décrite ci-dessus (530) se retrouve lorsqu'on mesure directement, par distillation isotherme, la masse molaire des particules les plus fines d'acide humique non dégradé, séparées par ultrafiltration. Les autres particules, de plus en plus volumineuses, ont des masses molaires de 1100, 2400, 4000, ... soit sensiblement des multiples de la masse minimale.

L'isolement des constituants glucidiques est plus délicat; les diverses phases obtenues doivent être longuement purifiées, elles sont souvent souillées par la phase grasse qui semble facilement se recombiner avec les glucides. Nous avons retrouvé les sept sucres signalés ci-dessus comme constituants des tourbes, ils sont séparés et identifiés par chromatographie, dosés ensemble par la liqueur cuprosodique. Les deux pentoses semblent être les plus faciles à libérer du complexe glycolipidique : même non dégradé, l'acide humique, traité par HCl N bouillant, fournit par distillation du 2-furaldéhyde qui peut être isolé par sa combinaison avec le phloroglucinol. On trouve ainsi directement 3 % de pentoses exprimés en arabinose.

Mais la phase glucidique peut se trouver également, après dégradation modérée de l'acide humique, sous forme d'un polyholoside brunâtre, dont l'hydrolyse est laborieuse. Son spectre ultraviolet présente deux bandes d'absorption :

$$\lambda_{max}^{AcOEt}\ 292 \text{ et } 350 \text{ nm } (\log \varepsilon = 3,47 \text{ et } 3,16).$$

Son spectre infrarouge, dans le diméthylsulfoxyde, est identique à celui d'un « caramel » préparé par chauffage modéré du mélange de six des sept sucres cités plus haut (à l'exclusion du fucose) et d'acide galacturonique : 2300-3700 cm^{-1} (OH libres et liés), 2950 et 3000 (—C—H), 1730 (C=O), 1660 (C=O conjugué à des doubles liaisons), 1450 et 1370 (—C—H), 1140, 1205 et 1240 [—C—OH dans les glucides [6]].

Cette phase glucidique, ainsi que le « caramel », oxydés par $KMnO_4$ dilué ou H_2O_2, présentent alors le spectre des sucres avant condensation : 3200 à 3600 cm^{-1}, 2950-3000-1450 et 1370-920 à 1140 (C—OH) et la bande à 1660 cm^{-1} a presque totalement disparu.

Nous n'avons jamais trouvé de composés aromatiques ou phénoliques. Certaines fractions, donnant une réaction positive avec Fe_2Cl_6, doivent correspondre à des dérivés de la γ-pyrone comportant un OH nucléaire, voisins des hexoses. L'acide kojique, qui fait partie de cette série, présente d'ailleurs un spectre infrarouge voisin de celui de notre fraction glucidique (C=O et doubles liaisons conjuguées).

Nous pensons donc que nos acides humiques pourraient être constitués par des chaînes d'acides gras de masse molaire élevée, estérifiés et éthérifiés par des molécules glucidiques condensées. La capacité d'échange ionique de ces acides humiques, remarquablement constante (4,8 m équiv/g), correspondrait ainsi aux groupements carboxyliques de la chaîne grasse et aux acides uroniques.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) B. Bernier, *Biochem. J.*, 70, 1958, p. 590.
(2) I. A. Breger, *Organic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1963.
(3) M. V. Cheshire, P. A. Cranwell et R. D. Haworth, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 5155.
(4) W. G. C. Forsyth, *Biochem. J.*, 46, 1950, p. 141.
(5) J. A. Martin, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Nancy, 1962.
(6) R. G. Zhbankov, *Infrared spectra of cellulose and its derivatives*, Consultants Bureau, New-York, 1966.

*(Laboratoire de Chimie minérale,
Collège Scientifique Universitaire de Metz,
Ile du Saulcy,
57-Metz, Moselle.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure du confertolide, nouvelle lactone sesquiterpénique isolée de* Vernonia conferta *Benth, Composées* ([1]). Note ([*]) de M. **Raoul Toubiana**, Mme **Marie-Josèphe Toubiana** et M. **Bhupesh C. Das**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Résultats d'une première étude d'une lactone sesquiterpénique isolée de *Vernonia conferta* (Composées) : le confertolide, $C_{21}H_{28}O_9$, dérivé triacétylé d'un triol sesquiterpénique $C_{15}H_{22}O_6$, monocyclique à 10 atomes de carbone, portant une fonction époxyde, et une lactone insaturée.

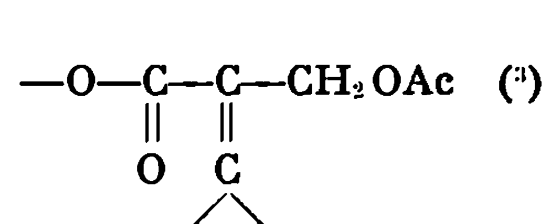
Deux lactones sesquiterpéniques, le vernolide et l'hydroxyvernolide, ont été isolées à partir de *Vernonia colorata* (Composées) et leur structure déterminée [([2]), ([3]), ([4])]. L'activité cytostatique *in vitro* ([5]) présentée par la première de ces substances, ainsi que l'isolement presque simultané de deux autres lactones sesquiterpéniques biologiquement actives à partir de *Vernonia hymenolepis* et de *Vernonia amygdalina* ([6]) nous ont encouragés à poursuivre l'étude d'autres espèces du même genre.

A partir d'un extrait chloroformique de *Vernonia conferta* (Adiopodoumé, Côte d'Ivoire) une nouvelle substance cristallisée, le confertolide, $C_{21}H_{28}O_9$, F 185-188°, $[\alpha]_D$ — 82°, a été isolée dont nous décrivons ici les résultats d'une première étude.

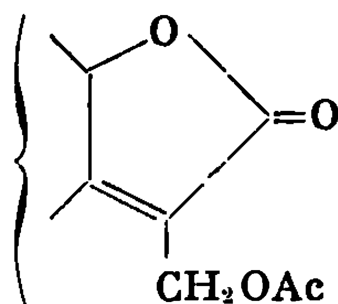
Stable à la température ordinaire, le confertolide se dégrade à la chaleur; il est soluble dans le chloroforme, difficilement soluble dans le méthanol et l'éther.

Étude des groupements fonctionnels. — La formule brute du confertolide a été déterminée par spectrométrie de masse en haute résolution ([7]) ainsi que par analyse élémentaire ($C_{21}H_{28}O_9$, calculé %, C 59,42; H 6,65; trouvé %, C 59,56; H 6,65). *Spectre ultraviolet :* maximum à 215 nm (EtOH), $\varepsilon = 9\,000$; *Spectre infrarouge :* ($CHCl_3$), bandes à 1775 cm^{-1} (γ-lactone); 1750 et 1230 cm^{-1} (acétates). *Spectre de masse :* la plus haute valeur de masse observée sur le spectre se situe à *m/e* 425 ($M^+ + 1$); la présence de trois acétates est suggérée par les pics à *m/e* 364 (M — 60), 304 (M — 2 × 60), et 244 (M — 3 × 60). *Spectre R. M. N. :* l'examen du spectre à 100 MHz du confertolide ($CDCl_3$) montre qu'il s'agit d'un triacétate (singulet de 9 H à $2,1.10^{-6}$ ([8]) possédant deux groupements méthyle : un méthyle secondaire (doublet à $0,95.10^{-6}$, J = 7 Hz), et un autre méthyle (pic aigu) centré à $1,8.10^{-6}$. Un proton époxydique est visible à $2,82.10^{-6}$ sous forme d'un doublet (J = 10 Hz). Une expérience de double résonance ([9]) a permis de mettre en évidence son couplage avec un autre proton centré à $4,9.10^{-6}$, doublet (système AX); ce dernier fait partie d'un groupe de cinq protons situés

entre 4,8 et 5,5.10⁻⁶; ceux-ci seraient du type H—C—O— : l'un attribuable à la γ-lactone, deux à des groupements CH—OAc et deux à un groupement C<u>H</u>₂OAc. Le signal relatif à ce dernier groupement qui apparaît comme un pic élargi à 4,88.10⁻⁶ serait en faveur d'un acétate allylique du type



Cette dernière donnée complétée par les informations résultant des spectres ultraviolet et infrarouge suggère la présence dans le confertolide du groupement fonctionnel suivant :



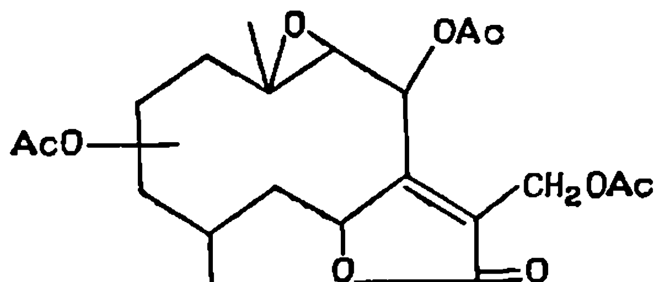
Des signaux correspondant à des protons de type oléfinique ne sont pas observables. Après échange avec D_2O le spectre de R. M. N. ne présente pas de modification.

L'hydrogénation catalytique du confertolide dans l'alcool en présence de Pd/C à 5% conduit à un composé principal ($C_{19}H_{26}O_7$, calculé %, C 62,28; H 7,15; trouvé %, C 61,83; H 7,20), F 160-162°, dont le spectre ultraviolet ne montre pas de modification par rapport à celui du confertolide (λ_{max} à 215 nm, $\varepsilon = 9\,000$). Le spectre de masse présente un pic moléculaire à m/e 366 (M^+) ainsi qu'un pic à m/e 367 (M + 1). Trois autres pics à m/e 306 (M—60), m/e 264 (M—60—42) et m/e 246 (M—2×60) témoignent que deux acétates restent encore présents dans la molécule. Par rapport à celui du confertolide, le spectre R. M. N. [10] de ce composé présente certaines différences : deux méthyles de groupements acétates sont visibles à 2,08 et 2,12.10⁻⁶ sous la forme de deux singulets de trois hydrogènes chacun. Un méthyle vinylique apparaît comme un doublet —3H— à 1,98.10⁻⁶ [11]. Le pic à 4,88.10⁻⁶ n'est plus observable. Les autres signaux du spectre n'ont pas subi de modification.

L'hydrogénolyse de l'acétate allylique présent dans la molécule originelle pourrait rendre compte de l'obtention, par hydrogénation, de ce composé.

Le confertolide est récupéré inchangé après essai d'époxydation par l'acide *p*-nitroperbenzoïque, confirmant ainsi l'absence de doubles liaisons non conjuguées.

CONCLUSION. — Avec ses trois fonctions acétylées, le confertolide dériverait d'un triol de formule $C_{15}H_{22}O_6$, donc de type sesquiterpénique. La présence de deux hétérocycles (lactone, époxyde) et d'une double liaison implique l'existence d'un seul cycle à 10 atomes de carbone, et l'on est conduit à attribuer au confertolide un squelette de type germacranolide; la formule ci-dessous est envisagée comme hypothèse de travail :



celle-ci est rendue d'autant plus plausible que de nombreux germacranolides ont été isolés de plantes de la famille des Composées, et en particulier de différentes espèces de *Vernonia*.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) 4e communication sur les lactones sesquiterpéniques, 3e communication *voir* (4).

(2) R. TOUBIANA et A. GAUDEMER, *Tetrahedron Letters*, n° 4, 1967, p. 1333.

(3) R. TOUBIANA, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 82.

(4) C. M. HO et R. TOUBIANA, *Tetrahedron* (sous presse).

(5) Les essais d'activité cystostatique ont été accomplis par C. I. B. A., Bâle.

(6) S. M. KUPCHAN, R. J. HEMINGWAY, D. WERNER et A. KARIM, *J. Org. Chem.*, 34, n° 12, 1969, p. 3903-3908.

(7) Les spectres de masse ont été mesurés sur un spectrographe « MS 9 ».

(8) Le spectre de R. M. N. du confertolide dans le benzène deutérié montre à 1,65, 1,68, et $1,72.10^{-6}$ trois singulet de 3 H chacun.

(9) Le Docteur Scheidegger (Varian, Zürich) a réalisé cette expérience de double résonance.

(10) Les spectres de R. M. N. ont été mesurés à 60 MHz en solution dans $CDCl_3$ par Mme Alais. Les déplacements chimiques comptés à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence sont exprimés en parties par million.

(11) Y. KASHMAN, D. LAVIE et E. GLOTTER, *Israel J. of Chem.*, 5, 1967, p. 23.

(*Institut de Chimie*
des Substances naturelles du C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés du bicyclo-*(5.1.0) *octadiène et réarrangement.* Note (*) de Mmes **Raymonde B. Dran** et **Brigitte T. Le Révérend-Decock**, présentée par M. Henri Normant.

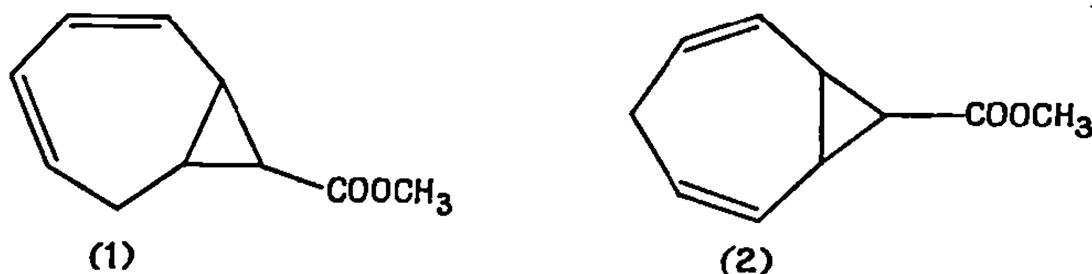
Nous étudions dans ce travail l'ouverture du groupement cyclopropanique dans un composé bicyclique, dérivé du bicyclo-[5.1.0] octadiène; les résultats observés diffèrent de ceux obtenus à partir d'un dérivé purement cyclopropanique dans les mêmes conditions.

L'action du diazoacétate de méthyle, selon la méthode utilisée par F. Korte, K. H. Büchel et F. F. Wiese [1] avec le diazoacétate d'éthyle, sur le cycloheptatriène-1.3.5 conduit au carbométhoxy-8 bicyclo-[5.1.0] octadiène-2.4 (1) avec un rendement de 53 %.

$É_{0,45}$ 62°C; n_D^{25} 1,5135.

Analyse : calculé %, C 73,15; H 7,36; trouvé %, C 73,08; H 7,13.

Le spectre R. M. N. confirme la présence de quatre hydrogènes vinyliques portés par des liaisons éthyléniques conjuguées à $\tau = 3{,}7\text{-}4{,}5$, ce qui exclut la présence de l'isomère (2).



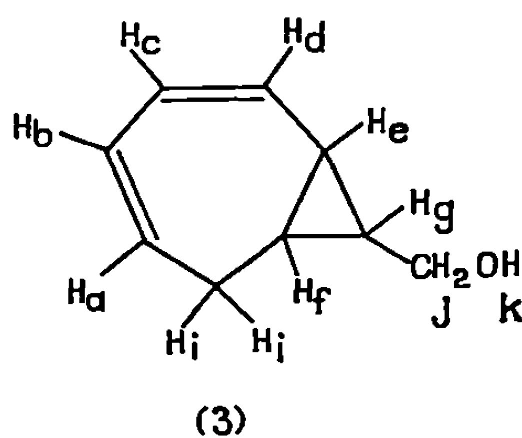
(1) (2)

Par réduction à l'hydrure double de lithium et d'aluminium, nous obtenons l'alcool correspondant (3) avec un rendement 87 %.

$É_{0,15}$ 71°C; n_D^{19} 1,5350.

Analyse : calculé %, C 79,49; H 8,89; trouvé %, C 79,6; H 8,23.

Le spectre R. M. N. prouve que la structure bicyclique n'a pas été modifiée.

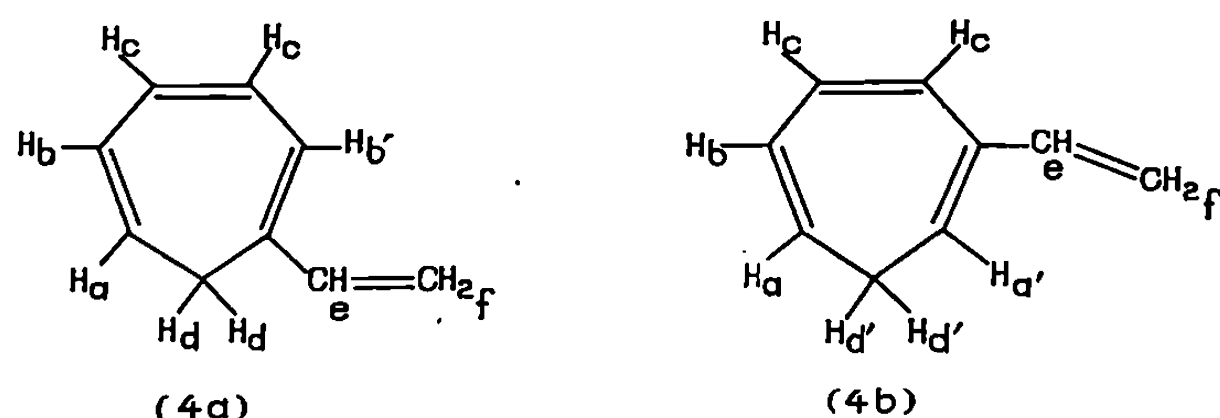


(3)

	τ.		
2 H..........	3,55-4,1	multiplet	: H_a et H_d
2 H..........	4,15-4,6	»	: H_b et H_c
1 H..........	5,15	singulet	: H_k
2 H..........	6,55	doublet	: 2 H_j, J = 6 c/s
2 H..........	7,62	double doublet	: 2 H_i, J = 11,5 et 4 c/s
2 H..........	8-8,55	multiplet	} H_e, H_f, H_g
1 H..........	8,75-9,15	»	}

L'action de l'acide chlorhydrique dilué sur l'alcool (3), selon le procédé utilisé par M. C. Caserio, W. H. Graham et J. D. Roberts (²) sur le cyclopropylcarbinol, conduit à la formation d'un mélange de plusieurs produits. Nous isolons un produit purement carboné qui est un mélange des deux vinyl-1 et 2 cycloheptatriène-1.3.5 comme le montre le spectre R. M. N. Le rendement par rapport à l'alcool est de 40 % environ. Les deux hydrogènes du groupement méthylène du cycle heptatriénique donnent un doublet pour l'isomère (4 *a*) à $\tau = 7{,}5$ et un triplet pour l'isomère (4 *b*) à $\tau = 7{,}8$. Leurs intensités relatives donnent des proportions de 60 et 40 % en vinyl-1 et vinyl-2 cycloheptatriène-1.3.5.

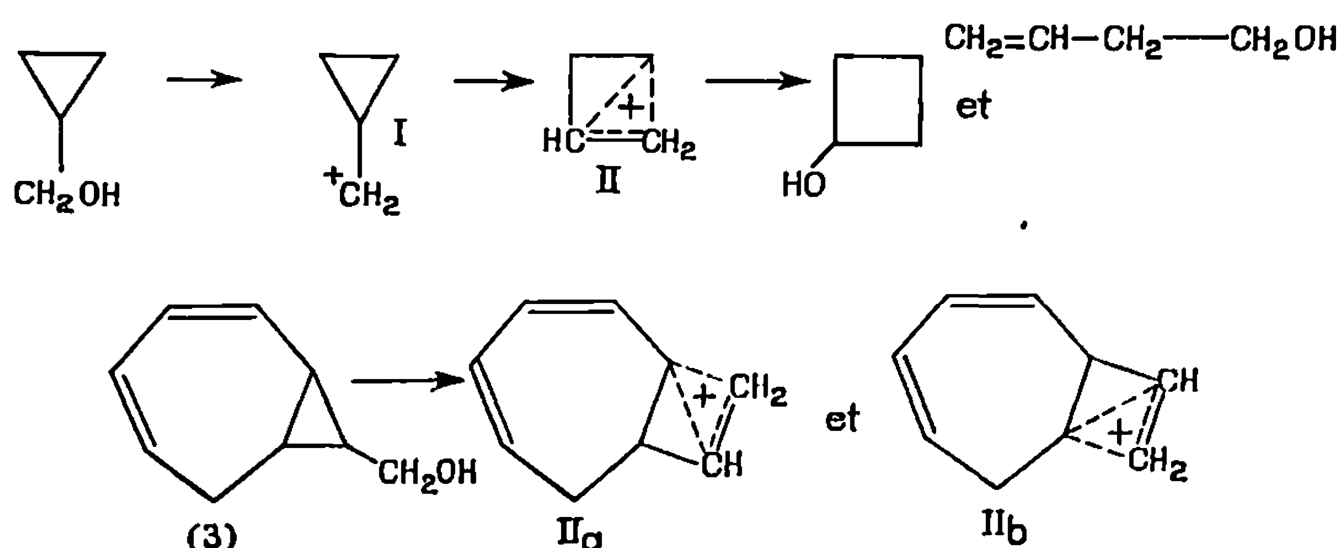
L'interprétation du spectre R. M. N. a été faite par comparaison avec celui du cycloheptatriène-1.3.5 (³).



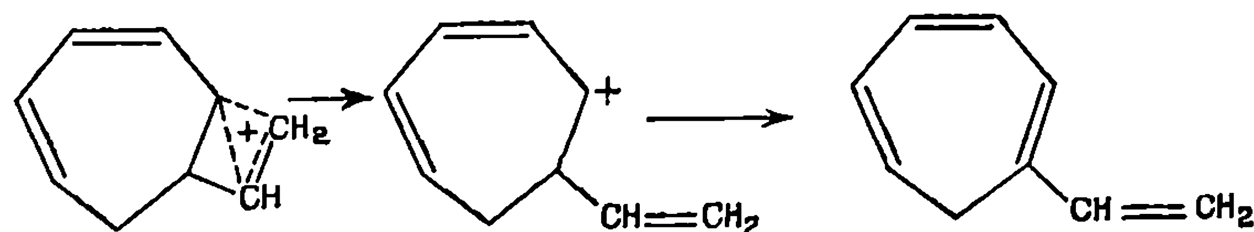
	τ.		
2 H....................	3,33-3,65	multiplet	: 2 H_c
2 H + 60 % H..........	3,68-4,1	»	: H_e, H_b, $H_{b'}$
3 H + 40 % H..........	4,48-5,15	»	2 H_f, H_a, $H_{a'}$
2 H × 60 %.............	7,4 -7,6	doublet	: 2 H_d, J = 7 c/s
2 H × 40 %.............	7,65-7,95	triplet	: 2 $H_{d'}$, J = 6,5 c/s

Analyse : calculé %, C 91,47; H 8,53; trouvé %, C 90,86; H 8,81.

M. C. Caserio, W. H. Graham et J. D. Roberts (²) étudient l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur le cyclopropylcarbinol. Ils obtiennent avec un rendement global de 70 % deux alcools : le cyclobutanol et l'allylcarbinol dans des proportions de 97 : 3 à 93 : 7. Ils interprètent les résultats expérimentaux par les intermédiaires (I) et (II). L'ion intermédiaire (II), dans notre cas, peut exister sous deux formes (II *a*) et (II *b*).



L'ion (II *a*) semble plus favorisé en raison de la stabilisation de la charge positive par le système diénique. Il conduit au vinyl-1 cycloheptatriène-1.3.5 selon :



tandis que, par un même processus, l'ion (II *b*) conduit au vinyl-2 cycloheptatriène-1.3.5.

Dans la littérature, seul le vinyl-7 cycloheptatriène-1.3.5 est signalé [(4), (5)].

Les spectres R. M. N. ont été faits sur un appareil « Varian » A 60.

(*) Séance du 2 février 1970.

(1) F. Korte, K. H. Büchel et F. F. Wiese, *Ann.*, 664, 1963, p. 114-125.
(2) M. C. Caserio, W. H. Graham et J. D. Roberts, *Tetrahedron*, 10, 1960, p. 171.
(3) Varian n° 158.
(4) K. B. King et F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3593.
(5) G. A. Gladkoiskii, S. S. Shorokhodov, S. G. Slyvina et A. S. Khachaturov, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Sher. Khim., 7, 1963, p. 1273-1277.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences,
59-*Lille-Annappes, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Accès à la méthyl-2 β-furyl-3 acroléine, à partir du dioxa-1.7 tétrahydro-4.7.8.9 indane.* Note (*) de MM. **Vu Moc Thuy** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

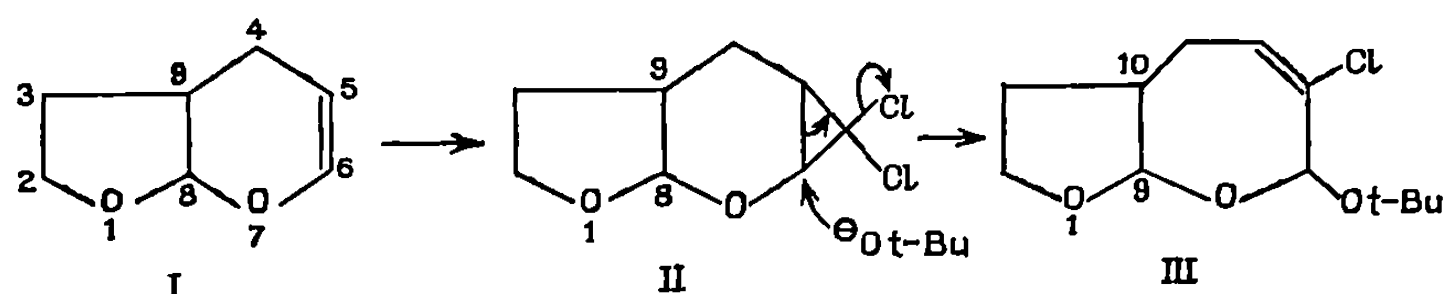
La fixation du dichlorocarbène sur le dioxa-1.7 tétrahydro-4.7.8.9 indane donne le composé cyclopropanique attendu, qui subit l'agrandissement de cycle par le *t*-butylate en milieu benzénique. Mais en milieu protique, il y a, en plus, formation d'un furyl-3 acroléine.

La littérature contient fort peu d'exemples de composés où deux hétérocycles oxygénés comportant respectivement 5 et 7 chaînons sont accolés; on a toutefois décrit des produits comportant les enchaînements de la furo-[3.4-*b*] oxépine et de la furo-[3.4-*d*] oxépine : le buténolide associé par la double liaison à un cycle oxépanone (1), et la diméthyl-4.8 octahydrofuro-[3.4-*d*] oxépine (2).

Dans le cadre de l'étude de l'action des carbènes sur les hétérocycles oxygénés insaturés, nous nous sommes proposé d'accéder au système de la furo-[2.3-*b*] oxépine à partir du dioxa-1.7 tétrahydro-4.7.8.9 indane (I), aisément préparé par condensation diénique du dihydro-2.3 furanne et de l'acroléine (3).

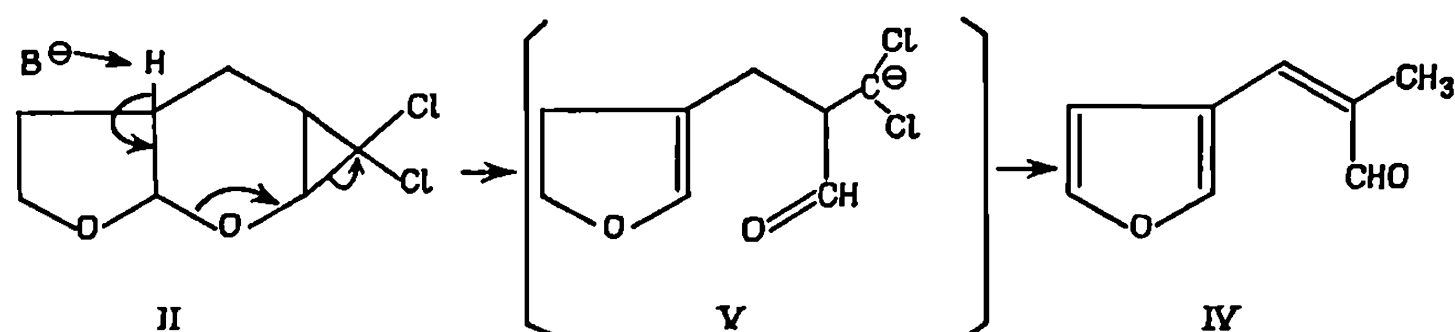
L'action sur (I), du dichlorocarbène (formé à partir du trichloracétate d'éthyle) (4), conduit bien au composé cyclopropanique attendu (II). (II) a été soumis au réarrangement en milieu basique par le *t*-butylate de potassium dans diverses conditions.

Par le *t*-butylate sec dans le benzène, on observe l'agrandissement de cycle attendu, conduisant à (III) (Rdt 48 %) souillé d'une petite quantité de (IV).



Ainsi, l'anion *t*BuO⁻, en milieu aprotique, n'a pas le comportement habituel : il y a attaque nucléophile conduisant non pas à l'élimination mais à la substitution avec expansion de cycle.

Par contre, en milieu alcool *t*-butylique, le *t*-butylate transforme (II) en un mélange de (III) (30 %) et de (IV) (10 %), qui a pu être obtenu pur. La structure de (IV) a été établie par ultraviolet, infrarouge, R. M. N., spectrométrie de masse et analyse pondérale : il s'agit de l'α-méthyl β-(furyl-3) acroléine. Sa formation peut être interprétée comme résutant de l'attaque de l'hydrogène en -9 par la base, provoquant la réarrangement en (V) avec élimination.



L'évolution de (V) vers (IV), accompagnée de l'aromatisation de l'hétérocycle, n'est pas claire; un cas semblable a été reporté par Parham et coll. ([5]), qui admettent la formation d'un carbanion intermédiaire dans la transformation de l'éthoxy-1 dichloro-7.7 norcarane en *o*-éthoxytoluène. Les queues de distillation de (IV) contiennent une petite quantité d'un aldéhyde chloré, difficile à séparer sur colonne d'alumine. D'après le spectre R. M. N. du mélange avec (IV), et par analogie avec les travaux faits sur l'analogue cyclopentanique de (II)([6]), il doit s'agir du β-(dihydro-4'.5'furyl)-4 chloro-2 crotonal, encore plus fragile que (IV).

Ainsi, à partir du dioxa-1.7 tétrahydro-4.7.8.9 indane, il est possible d'obtenir un furanne substitué en -3 par le reste α-méthylacroléine : cette méthode peut être intéressante, en raison de l'accès souvent malaisé aux furannes possédant en -3 un groupement fonctionnel.

Description des produits obtenus. — *Dioxa*-1.7 *tétrahydro*-4.7.8.9 *indane*. — Constantes en accords avec R. Paul ([3]). Nous indiquons seulement le spectre de R. M. N. : 1,53-2,70.10^{-6} (massif), protons en -3, -4 et -9; 3,97.10^{-6}, multiplet (10 pics), protons en -2; 4,52.10^{-6}, multiplet, proton en -5; 5,16.10^{-6}, doublet J = 3,4 Hz, proton en -8; 6,20.10^{-6}, doublet de triplets, proton en -6, avec $J_{6-5} = 6$ Hz et $J_{6-4} = 1,7$ Hz.

Dichloro-10.10 *cyclopropa*-(f)-*dioxa*-1.7 *tétrahydro*-4.7.8.9 *indane* (II). — Spectre infrarouge : bandes C—O—C à 1050, 1080 et 1120 cm^{-1}. Spectre R. M. N. : 1,30 à 2,60.10^{-6}, multiplet, protons en -3, -4, -5 et 9; 3,55.10^{-6}, doublet, proton en -6, $J_{6-5} = 6,8$ Hz; 3,82.10^{-6}, multiplet, proton en -2; 5,22.10^{-6}, doublet, proton en -8, $J_{8-9} = 6,4$ Hz. F 57°,5 (pentane).

Chloro-6 *t-butoxy*-7 *hexahydro*-2.3.4.7.9.10 *furo*-[2.3-*b*] *oxépine* (III). — Spectre infrarouge : 3040, 1650, 1180, 1120, 1070 et 1030 cm^{-1}. Spectre R. M. N. : 1,80.10^{-6}, multiplet, proton en -3; 2,25.10^{-6}, multiplet, proton en -10; 2,67-10^{-6}, massif, protons en -4; 3,83-10^{-6}, multiplet, proton en -2; 5,20.10^{-6}, singulet, proton en -7; 5,34.10^{-6}, doublet, proton en -9, $J_{9-10} = 3,8$ Hz; 6,13.10^{-6}, massif, proton en -5. Les protons du groupe *t*-butyle sortent à 1,26.10^{-6}. F 39°5 (pentane).

Méthyl-2 β-*furyl*-3 *propénal* (IV). — Spectre infrarouge : 3100, 2700, 1670, 1640, 1500, 875 et 750 cm^{-1}. Spectre R. M. N. : 1,97.10^{-6}, doublet, méthyle en -2, $J_{\text{allylique}}$ 1,3 Hz; 6,68.10^{-6}, massif, proton en β'; 7,05,

massif, proton en -3; $7{,}52.10^{-6}$ massif, proton en α'; $7{,}80.10^{-6}$, massif, proton en α; $9{,}50.10^{-6}$, singulet, H du —CHO.

F 41° (pentane). Très sublimable.

Spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 292$ nm, $\varepsilon = 10\,700$ (alcool). *Spectre de masse à basse énergie* (12 eV) : Pic moléculaire $M^+ = 136$; $m/e = 135$ et 108.

A haute énergie (70 eV) : $m/e = 136$ (72%), 135 (6%), 108 (65%); 107 (33%) 79 (100%); 77 (72%); 68 (30%); 51 (42%) 39 (37%); 29 (24%); 27 (32 %) : les fragmentations observées sont en accord avec la structure proposée.

(*) Séance du 23 février 1970.

([1]) A. Bracken et H. Raistrick, *Biochem. J.*, 41, 1957, p. 569.
([2]) A. Paul Krapcho et B. P. Mundy, *J. Heterocyclic Chem.*, 2, 1965, p. 355.
([3]) R. Paul et S. Tchelittcheff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 672.
([4]) W. E. Parham et E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1733.
([5]) W. E. Parham, R. W. Soeder, J. R. Throckmorton et K. Kunch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 321.
([6]) Vu Moc Thuy, Résultats non publiés.

(*Laboratoire de Chimie XIV,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

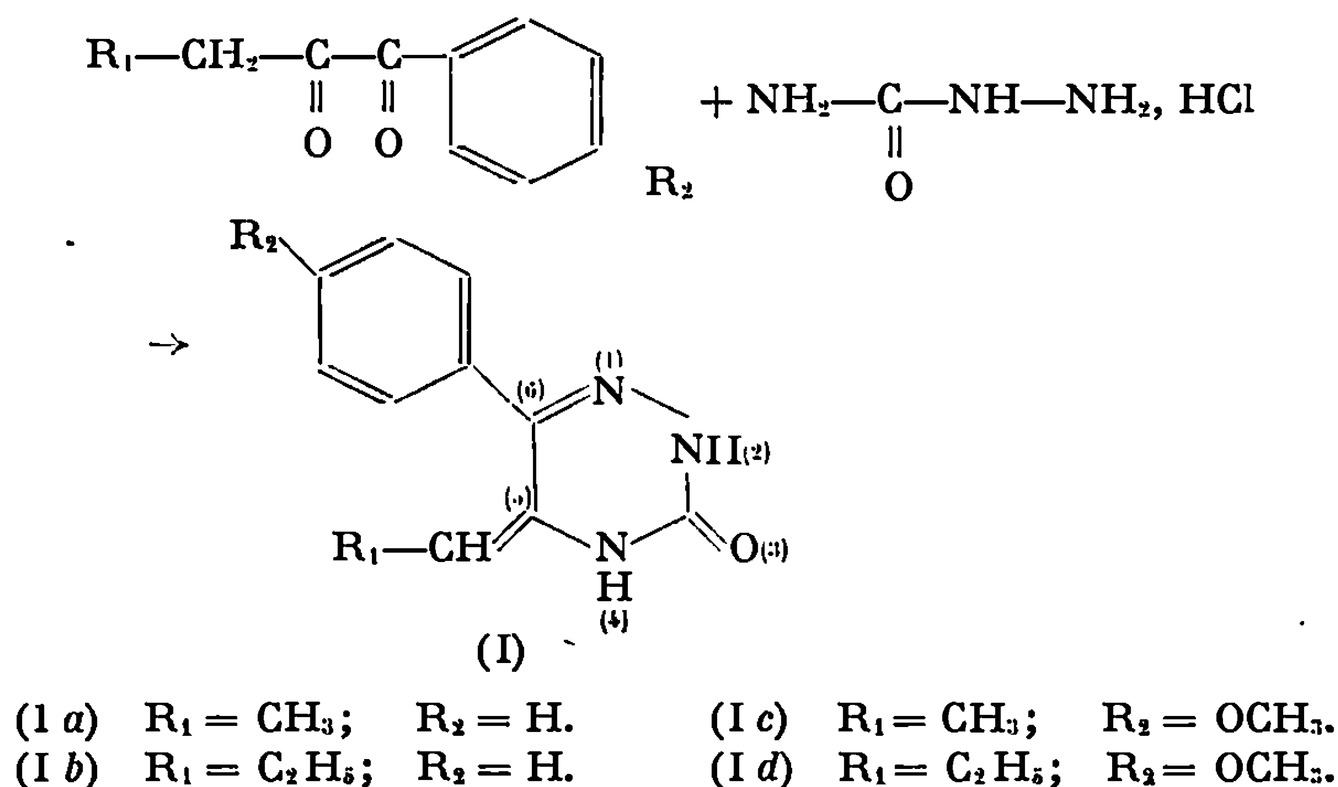
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action du chlorhydrate de semicarbazide sur les α-dicétones.* Note (*) de Mlle **Nicole Vinot** et M. **Jean-Pierre M'Packo**, présentée par M. Henri Normant.

Les α-dicétones, traitées par le chlorhydrate de semicarbazide, à chaud, en milieu acide, conduisent à des triazines-1.2.4 qui présentent une tautomérie de l'hydrogène en α d'un azote du cycle triazinique.

Poursuivant notre étude sur les réactions des α-dicétones avec des composés polyazotés ([1]) nous avons été amenés à envisager l'action du chlorhydrate de semicarbazide sur les dérivés α-dicarbonylés possédant un substituant phényl et un substituant aliphatique.

Plusieurs auteurs ([2]) ont étudié la formation de la diphényl-5.6 triazine-1.2.4 one-3 à partir du benzile et du chlorhydrate de semicarbazide en milieu acétique. A notre connaissance, l'action de ce même réactif sur la phénylbutanedione-1.2 et sur la phénylpentanedione-1.2 n'avait jamais été étudiée. Nous avons entrepris cette étude sur ces deux dicétones et sur leurs homologues possédant un substituant méthoxylé en position 4 du noyau aromatique.

Nous avons ainsi obtenu, par reflux pendant 3 h, de quantités équimoléculaires des réactifs dans l'acide acétique à 90 %, des composés auxquels nous pouvons attribuer la formule (I).



(I *a*) $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$. (I *c*) $R_1 = CH_3$; $R_2 = OCH_3$.
(I *b*) $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = H$. (I *d*) $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = OCH_3$.

La structure proposée a été mise en évidence par R. M. N. On observe en effet : un proton à $4{,}60.10^{-6}$ environ couplé avec le CH_3 ou le CH_2 voisin, selon le substituant R_1; dans le cas où $R_1 = CH_3$, ce méthyle se présente sous forme d'un doublet comme on doit l'attendre pour un groupement éthylidène. Les deux protons portés par les azotes en 2 et 4 sont facilement identifiables à champ faible et ils disparaissent par échange avec D_2O. Les déplacements chimiques sont indiqués dans le tableau I.

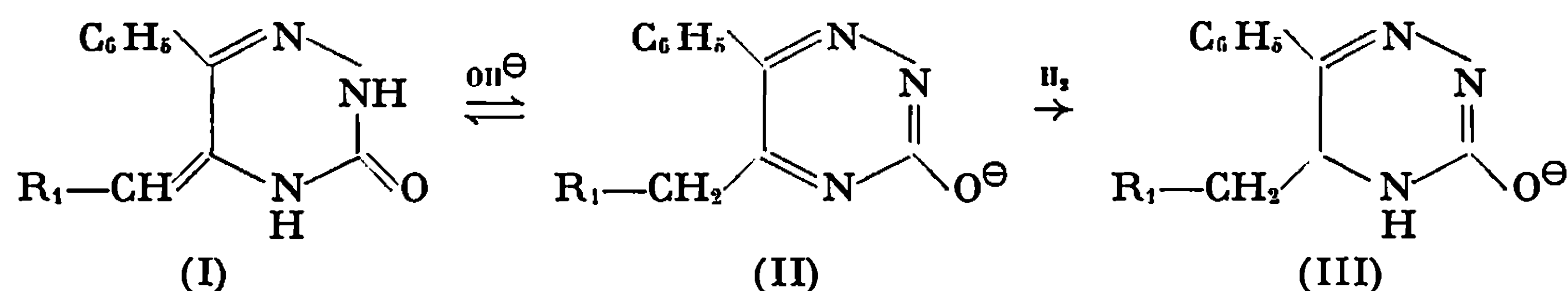
TABLEAU I.

	R_1.	R_2.	CH_2.	CH_3.	CH.	N_2H.	N_4H.
(I *a*).....	CH_3	H	1,60 (d) (*)	–	4,60 (q)	10,50	9,20
(I *b*).....	C_2H_5	H	0,82 (t)	2,10 (m)	4,50 (t)	10,62	9,61
(I *c*).....	CH_3	OCH_3	1,60 (d)	–	4,65 (q)	10,45	9,20
(I *d*).....	C_2H_5	OCH_3	0,90 (t)	2,12 (m)	4,60 (t)	10,45	9,20

(*) Les déplacements sont évalués en parties par million par rapport au T.M.S. Les spectres sont effectués dans le deutério-diméthylsufoxide. d, doublet; t, triplet; m, multiplet; q, quadruplet.

Adams et Shepherd [3] avaient déjà montré que dans le cas des dialcoyl-5.6 triazine-1.2.4 thiones-3 on pouvait envisager une telle structure éthylidène présentant une tautomérie énamine-imine.

Cette tautomérie a pu être mise en évidence dans les composés que nous avons préparés. En effet, en solution dans le diméthylsulfoxide-*d* 6 ou dans la pyridine-*d* 5, en présence de soude, on observe en R. M. N. un équilibre entre la forme (I) et la forme (II) qui est atteint rapidement.



En quelques minutes il y a un mélange 40-60 environ des formes éthyle et éthylidène. Après 24 h de contact, la transformation en faveur de la forme (II) atteint 75 à 90 % selon le solvant employé.

La position relative des deux substituants n'a pas pu être précisée de façon absolue; cependant nous pouvons penser que le groupement alcoyle se trouve vraisemblablement en position 5 pour les raisons suivantes :

— la condensation de l'α-bromobutyrophénone avec le chlorhydrate de semicarbazide, en milieu acétique, au reflux, conduit à la triazine (I *a*). Étant donné que cette réaction a vraisemblablement lieu par l'intermédiaire de la semicarbazone, on peut penser que le groupement alcoyle doit être en position 5;

— par hydrogénation catalytique, en milieu basique, des composés (I) nous obtenons une tétrahydrotriazine (III) dans laquelle la saturation de la liaison C=N par l'intermédiaire de (II) se fait au voisinage du groupement aliphatique comme le prouvent les couplages observés en R. M. N. pour ces dérivés saturés. Or les déplacements chimiques des protons portés par les azotes sont en accord avec ceux que l'on peut attendre pour N_2 et N_4 et non pour N_1 qui, selon Mustafa et coll. [4], devrait se trouver à champ fort;

— de plus, Adams et Shepherd (*loc. cit.*) ont montré que la tautomérie énamine imine pouvait avoir lieu pour un alcoyle en 5 et non pour un alcoyle en position 6.

Les caractéristiques des produits préparés sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II.

		Produits I.		Produits III.	
R_1.	R_2.	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).
CH_3	H	213	20	216	40
C_2H_5	H	148	12	196	30
CH_3	OCH_3	200	10	224	40
C_2H_5	OCH_3	157	4	–	–

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) N. VINOT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1104; 269, série C, 1969, p. 1229.

(2) R. KUHN et L. BIRKOFER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 84, 1951, p. 659; H. BILTZ, *Liebig's Annalen*, 339, 1905, p. 279.

(3) J. A. ADAMS et R. G. SHEPHERD, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2747.

(4) A. MUSTAFA et coll., *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3519.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoire de Chimie
organique structurale,
Bât. F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *β-lactames et α-chloroacrylamides à partir de succinimides α,α-dichlorés.* Note (*) de Mlle **Marie-France Chasle** et M. **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

L'ouverture du cycle d'un succinimide α, α-dichloré sous l'action de CH_3ONa conduit à un α-chloroacrylamide et un β-lactame. Les proportions de ces produits dépendent de la nature des substituants et du solvant. Un solvant peu dissociant favorise la formation du β-lactame. Avec le tertiobutylate de potassium dans le tertiobutanol, les imides α, α-dichlorés donnent toujours un β-lactame, mais probablement par l'intermédiaire d'un chlorocétène.

La cyclisation des β-halogénoamides par action des bases est une méthode connue de préparation des β-lactames [(1), (2)], mais les succinimides halogénés (3) ne paraissent pas avoir été utilisés dans ce but.

Nous avons observé une transposition des imides α, α-dichlorés 1 sous l'action des alcoolates en β-lactames 4 (ou 2 après hydrolyse chlorhydrique) et α-chloroacrylamides 3 correspondants. Cette transposition est comparable à celle des lactames halogénés qui conduit à des amines cycliques (5). Toutefois, lorsque R′, R″ = $(CH_2)_4$ et R = CH_3, on isole seulement un acide amide de formule probable 5 qui se cyclise très facilement, par chauffage, en imide 1 correspondant. Les structures des composés 2 et 3 sont en accord avec les données spectrales et les analyses élémentaires (tableau I). La nature du solvant, des groupes R, R′ et R″ et la concentration de la base sont des facteurs qui orientent la réaction vers l'un des produits 2 ou 3.

Tableau I.

Spectres infrarouges (nujol) et R. M. N. ($CDCl_3$).

	Lactames.				$\nu_{C=O}$.			
	R′.	R″.	R.	F (°C).	Lactame.	Acide.	δN—CH_3.	δO—CH_3.
2.....	Φ	Φ	CH_3	195	1754	1732	3,03	3,06
2.....	Φ	CH_3	CH_3	170–171	1744	1712	3,02	3,56
2.....	Φ	Φ	Φ	110–115	1752	1712	–	2,86
2.....	$(CH_2)_4$	–	Φ	127–128	1754	1721	–	3,44
4.....	$(CH_2)_4$	–	Φ	57–58	1734	1709	3,74 (*)	3,46
6.....	Φ	Φ	CH_3	223–224	1752	1708	3,00	4,94 (**)
6.....	Φ	CH_3	CH_3	180	1748	1700	2,90	4,26 (**)

Amides 3.						
R′.	R″.	R.	F (°C).	$\nu_{C=O}$.	$\nu_{C=O}$.	δNH—CH_3.
Φ	Φ	H	174	1630	1595	–
Φ	Φ	Φ	150	1650	1595	–
Φ	Φ	CH_3	163	1636	1600	2,65 (***)

(*) δCO_2CH_3. — (**) δCH, cycle lactame.— (***) Doublet, J = 5 Hz.

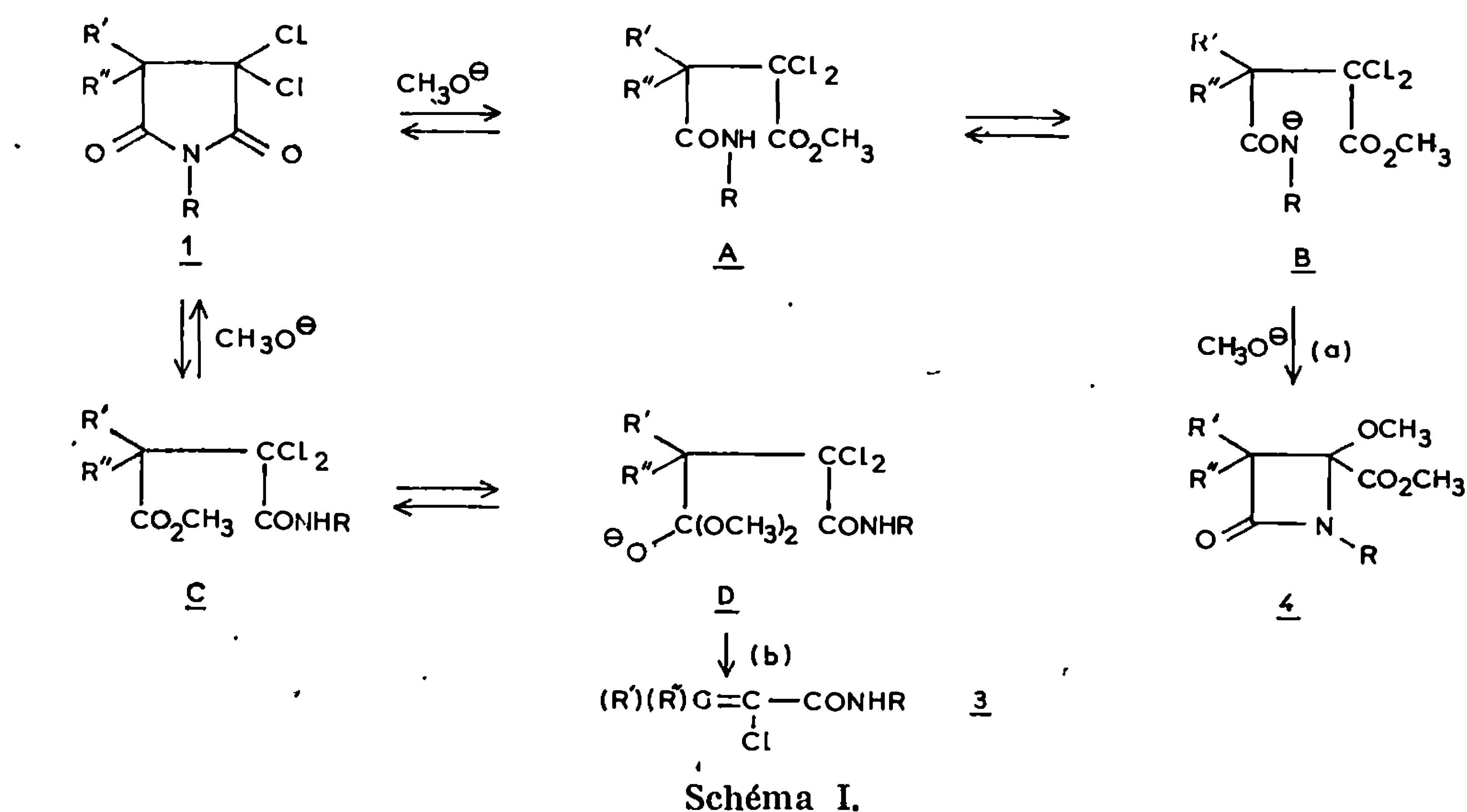


Schéma I.

Les résultats obtenus (tableau II) peuvent s'interpréter en admettant, sous l'action de l'alcoolate, une ouverture du cycle de l'imide qui conduit, selon le carbonyle attaqué, aux esters A et C (schéma I). Si le groupe amide de A est assez acide (cas où R = C_6H_5 en particulier) et la base assez

TABLEAU II.

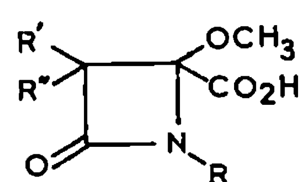
Action du méthylale de sodium M *sur les imides* 1.

Imides 1.				Produits isolés.	
R'.	R".	R.	Solvants.	% lactame.	% amide.
Φ	Φ	CH_3	D. M. S. O. ou CH_3OH	0	100
Φ	Φ	CH_3	CH_3OH (*)	23	77
Φ	Φ	CH_3	CH_3OH, DME (50 %) (***)	10	90
Φ	Φ	CH_3	CH_3OH, dioxanne (50 %)	25	75
Φ	Φ	CH_3	CH_3OH, *t*-BuOH (50 %)	25	75
Φ	Φ	CH_3	HMPT, CH_3OH (50 %) (***)	5	95
Φ	Φ	Φ	CH_3OH	20	80
Φ	CH_3	CH_3	CH_3OH	100 (**)	0
$(CH_2)_4$		Φ	CH_3OH	100	0
$(CH_2)_4$		Φ	CH_3OH, DMSO (50 %)	90	–

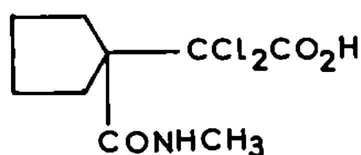
(*) Concentration en méthylate : 3 M.
(**) Composition de la fraction acide isolée (mélange des lactames 2 et 6).
(***) DME : diméthoxyéthane; HMPT : hexaméthylphosphotriamide ou hexamétapol.

concentrée, la concentration en anion B devient suffisante pour rendre observable la voie (*a*). D'un autre côté, l'addition de l'alcoolate au groupe ester de C conduit à l'ion D qui subit une élimination analogue à celle

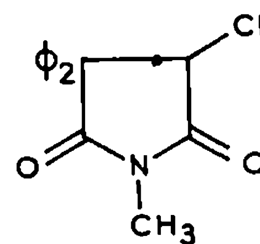
observée lors de la décarboxylation des β-halogénoacides. Elle est favorisée lorsque $R' = R'' = C_6H_5$.



2



5



8

Les solvants interviennent sur les valeurs relatives des vitesses des étapes (*a*) et (*b*). L'anion B présente une charge plus délocalisée que l'anion D peu polarisable, et sera, par suite, moins sensible à la solvatation que ce dernier. L'anion D sera d'autant plus réactif qu'il sera moins solvaté et que la paire d'ions D,Na^+ sera plus dissociée (¹).

En admettant que les complexes activés des réactions (*a*) et (*b*) soient, en première approximation, également sensibles à la solvatation (⁴), on explique ainsi pourquoi (lorsque $R' = R'' = C_6H_5$) le diméthylsulfoxyde (DMSO) accélère la réaction et l'oriente vers la formation d'amide 3 alors que le mélange dioxanne-méthanol donne un solvant moins dissociant que le DMSO et permet la formation de lactame.

Lorsque $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_3$, la réaction (*b*) prédomine et est stéréo-sélective : un seul des deux lactames 5 possibles est obtenu.

Avec le tertiobutylate de potassium dans le tertiobutanol (*t*-BuOH), l'imide (1, $R' = R'' = C_6H_5$, $R = CH_3$) conduit au lactame (6, $R' = R'' = C_6H_5$) (47 %) et à l'acrylamide 3 (35 %). On peut aussi préparer le lactame 6 (à côté de l'amide 9) en traitant le succinimide monochloré 8 par le méthylate de sodium.


$(C_6H_5)_2C = CH{-}CO.NHCH_3$ 9

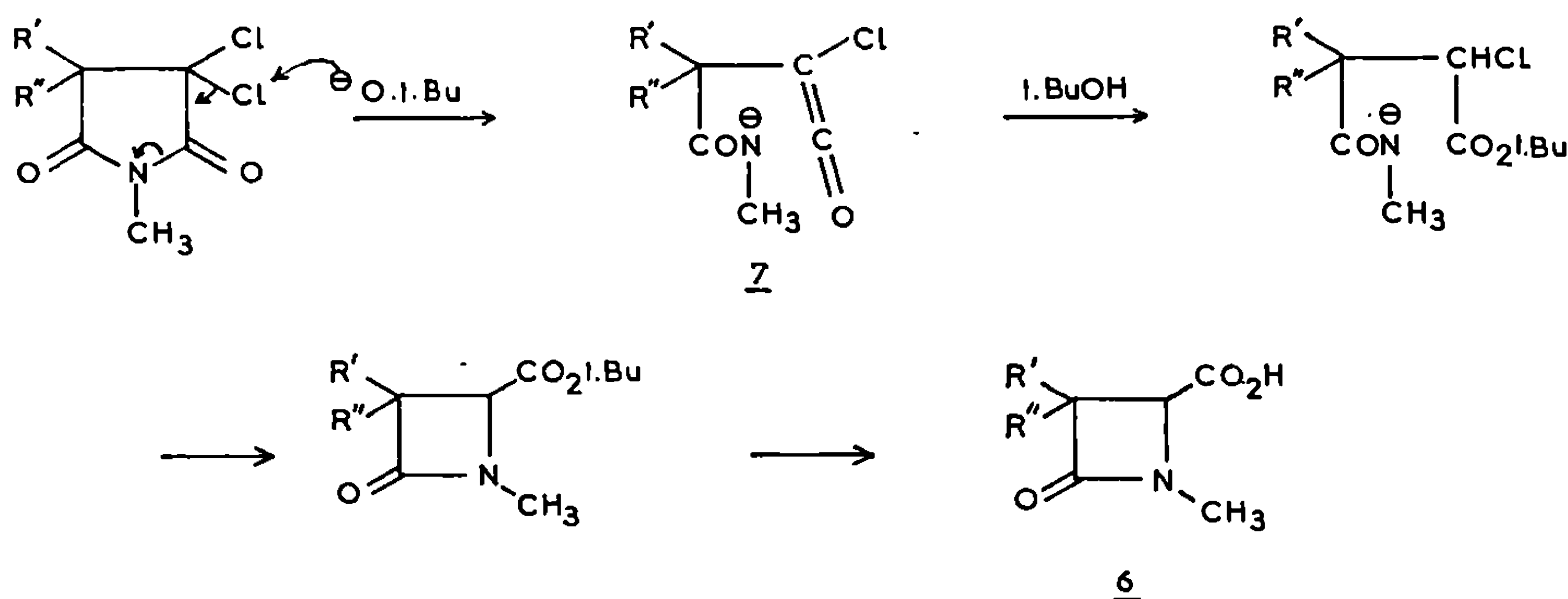


Schéma II.

Dans ces conditions, le tertiobutylate de potassium est une base suffisamment forte pour donner une substitution nucléophile sur l'halogène (⁶) et le lactame 6 pourrait résulter du passage par un chlorocétène 7 intermédiaire (schéma II). Le même mécanisme pourrait expliquer la formation

du lactame (6, R′ = C_6H_5, R″ = CH_3) (environ 30 %) qui accompagne le lactame (2, R′ = C_6H_5, R = R″ = CH_3) lorsque l'imide 1 correspondant est traité par le méthylate de sodium.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) I. L. KNUNYANTS et N. P. GAMBARYAN, *Izv. Akcad. Nauk S. S. S. R., Old. Khim. Nauk*, 1955, p. 1037; *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 11277.
(2) F. F. BLICKE et N. A. GOULD, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1102.
(3) A. FOUCAUD et P. PLUSQUELLEC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3029.
(4) A. J. PARKER *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 1; *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 163.
(5) H. T. NAGASUS et J. A. ELBERLONG, *Tetrahedron*, 44, 1966, p. 5393.
(6) W. G. KOFRON, F. B. KIRBY et C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 873.

(*Groupe de Recherches*
de Physicochimie structurale,
Faculté des Sciences,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structures dissipatives* (1) *dans une réaction chimique homogène*. Note (*) de Mme MARCELLE HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, présentée par M. Georges Chaudron.

1. Ces dernières années, Prigogine, Glansdorff et coll. ont élaboré une extension de la thermodynamique dans le domaine non linéaire des processus irréversibles (1).

Un résultat essentiel de cette théorie est que la stabilité des états stationnaires de non-équilibre n'est plus assurée, même pour les systèmes purement dissipatifs. Ces systèmes peuvent dès lors évoluer vers un nouveau régime qui est séparé de manière discontinue du régime «thermodynamique» des états proches de l'équilibre.

Ces idées ont été appliquées à l'étude des systèmes ouverts comprenant des réactions chimiques et de la diffusion [(2), (3)]. Il a été établi que l'apparition des états instables n'est possible que si deux conditions sont satisfaites :

1° L'écart par rapport à l'état d'équilibre est très grand.

2° Les mécanismes réactionnels sont non linéaires : ils comportent des étapes autocatalytiques ou cross-catalytiques et des processus d'activation ou d'inhibition.

Au-delà d'une instabilité, lorsque le système ne possède qu'un seul état stationnaire uniforme, deux types de comportements peuvent se produire : d'une part des oscillations de la valeur des concentrations, d'autre part l'apparition dans le système initialement homogène d'une différentiation spatiale.

Les oscillations se présentent lorsque la solution thermodynamique devient instable par rapport à des perturbations homogènes. Le cas le plus intéressant est celui où, au-delà de l'instabilité, le système évolue vers un « cycle limite » à période bien déterminée, indépendante de la perturbation initiale.

Les structurations spatiales résultent d'une instabilité du système par rapport à des perturbations dépendantes de l'espace. Au-delà de la transition il y a une organisation des différents intermédiaires chimiques dans l'espace. Ces structures temporelles ou spatiales ont été appelées « structures dissipatives » par opposition aux « structures d'équilibre » car elles ne peuvent se maintenir que suffisamment loin de l'équilibre thermodynamique.

L'étude de modèles réactionnels théoriques confirme le lien étroit existant entre ces deux comportements : elle montre que beaucoup de systèmes présentant un cycle limite peuvent, pour d'autres valeurs des paramètres, mener à une structure dissipative spatiale résultant d'une instabilité par rapport à la diffusion (4).

Les observations tant théoriques qu'expérimentales concernant les oscillations chimiques sont nombreuses. Des oscillations de concentration ont en effet été rapportées aussi bien dans le cadre de la biologie que dans celui de la chimie organique ([5]). Par contre, si l'existence de structures dissipatives spatiales et leur lien avec les oscillations ont été théoriquement démontrés, aucune confirmation expérimentale de ce phénomène n'avait jusqu'à récemment été apportée.

L'objet de la présente Note est la réalisation expérimentale d'une telle structure spatiale à partir d'un système homogène dans le cas de la réaction d'oxydation de l'acide malonique en présence d'ions Ce.

Dans un travail récent, H. Busse ([6]) a attiré l'attention sur le fait qu'en milieu inhomogène, c'est-à-dire, sous l'effet d'un gradient de concentration, cette même réaction donnait lieu à la formation d'une configuration spatiale périodique. Alors que l'organisation obtenue par Busse a été réalisée à partir d'un système auquel un gradient de concentration était imposé extérieurement, nous voulons, conformément à la théorie, montrer qu'une telle différentiation spatiale est également possible sans imposer d'inhomogénéité au départ grâce à l'amplification, au-delà d'une instabilité, de petites fluctuations spontanées. Une confirmation a effectivement été obtenue : la structure spatiale représentée sur la photo 1 a été formée à partir d'un milieu homogène et résulte donc uniquement d'un couplage entre réactions chimiques et diffusion.

2. La réaction d'oxydation de l'acide malonique. — L'oxydation de l'acide malonique en présence d'ions Ce a été étudiée de façon détaillée par Zhabotinski et coll. [([5]), ([7])]. Des mesures spectrométriques ont permis à ces auteurs de mettre des oscillations temporelles en évidence dans les concentrations de Ce^{3+} et Ce^{4+}.

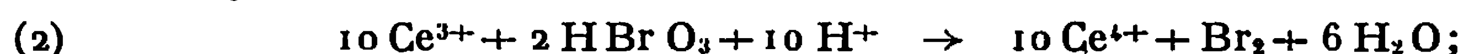
Les détails du mécanisme réactionnel restent cependant mal connus. Les principales étapes seraient :

1° l'oxydation de l'acide malonique :



(1) $$CH_2(COOH)_2 + 6\,Ce^{4+} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,CO_2 + HCOOH + 6\,Ce^{3+} + 6\,H^+;$$

2° l'oxydation des ions Ce^{3+} :



(2) $$10\,Ce^{3+} + 2\,HBrO_3 + 10\,H^+ \rightarrow 10\,Ce^{4+} + Br_2 + 6\,H_2O;$$

3° la transformation de l'acide malonique en acide bromo- et dibromomalonique



(3) $$CH_2(COOH)^2 \overset{Br_2}{\rightarrow} CHBr(COOH)_2 + CBr_2(COOH)_2.$$

Explication des Planches.

Photo 1. — Structure dissipative spatiale : arrangement du Ce^{3+} et Ce^{4+} en bandes alternées (Ce^{3+} : bandes foncées; Ce^{4+} : bandes claires).

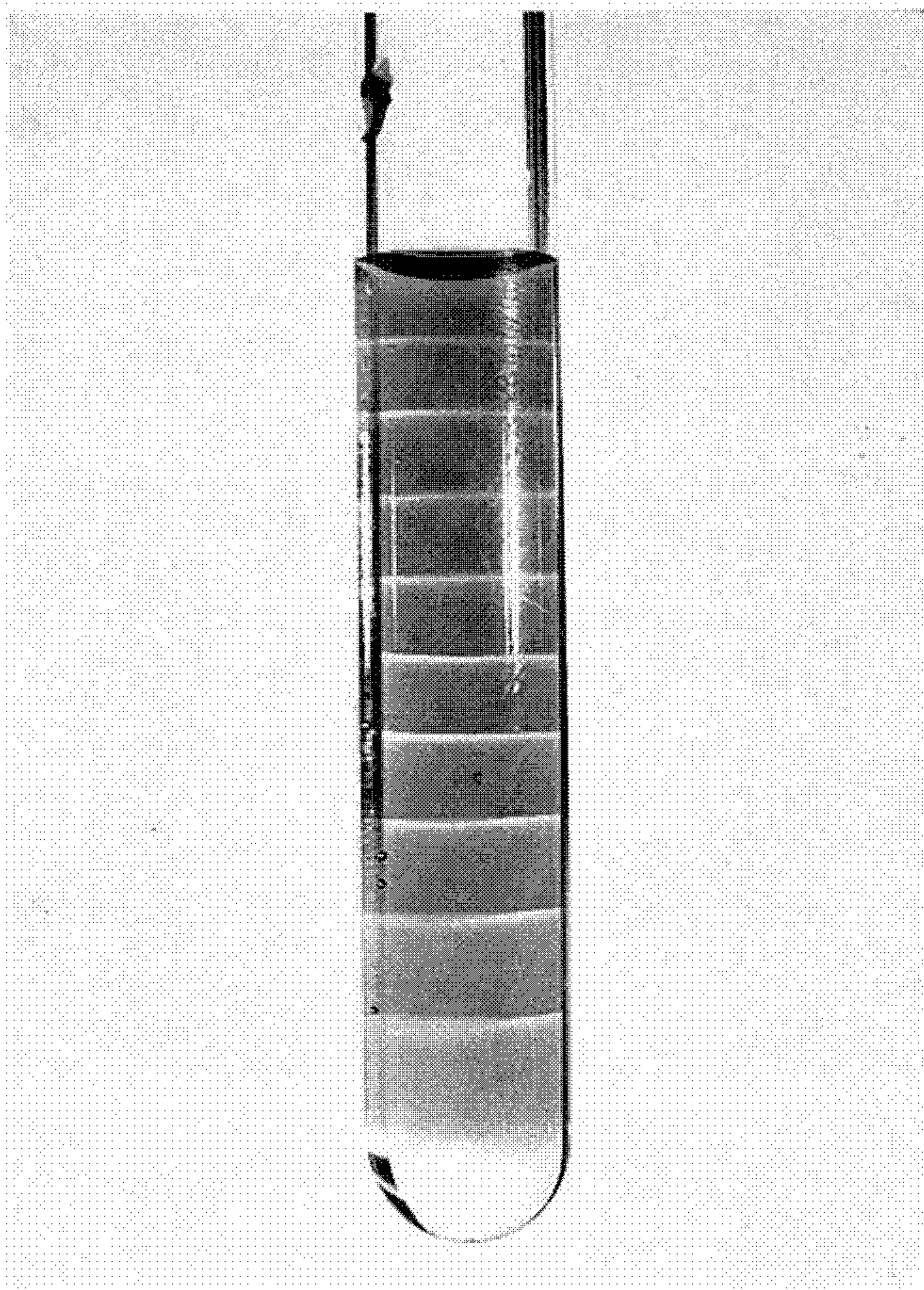
Photos 2 à 7. — Établissement de la structure dissipative spatiale.

Photo 2 : Oscillation temporelle.

Photo 3 : Apparition d'une petite inhomogénéité.

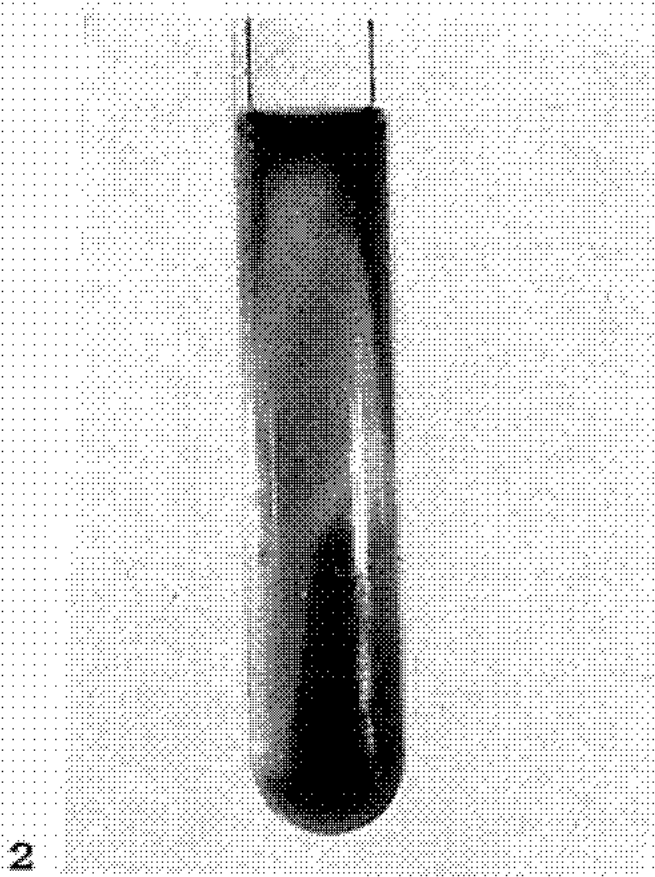
Photos 4 à 6 : Formation des raies accompagnée d'oscillations temporelles.

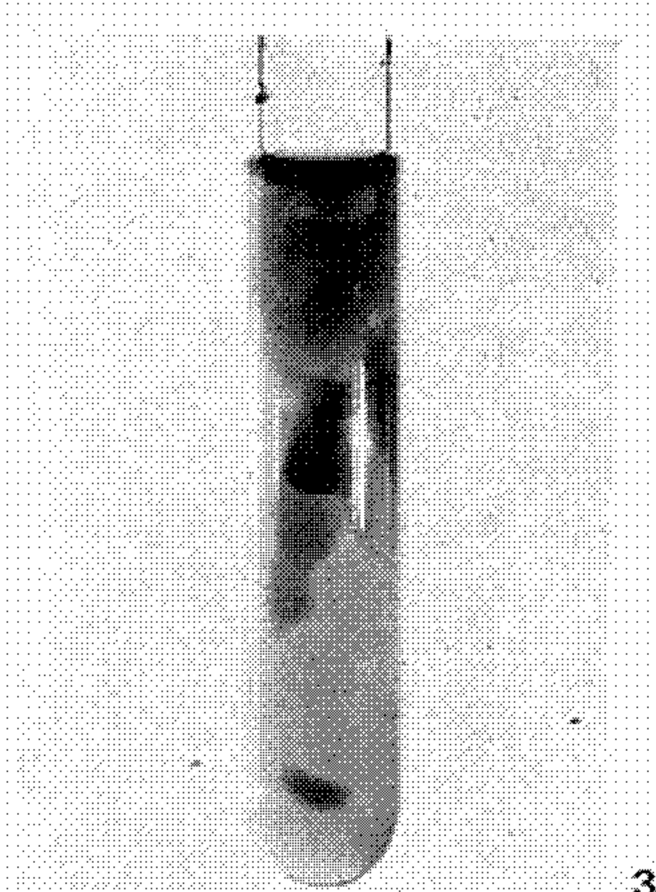
Photo 7 : Structure spatiale finale.

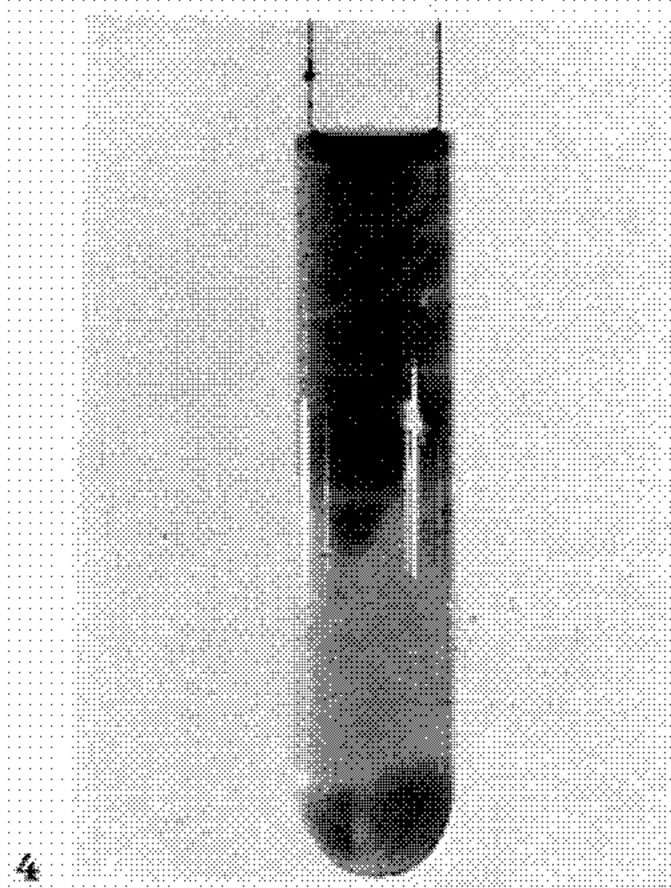


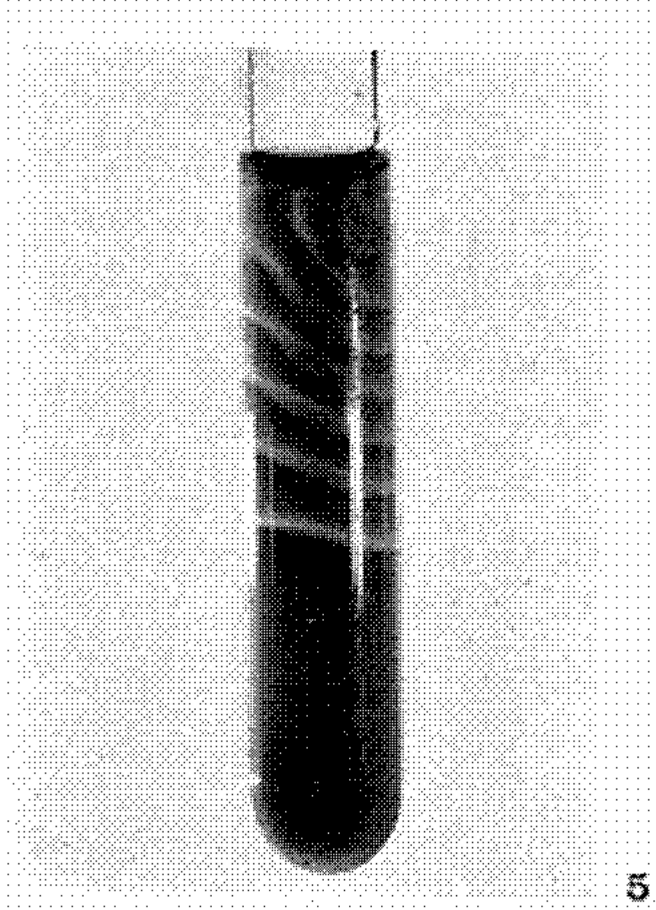
1

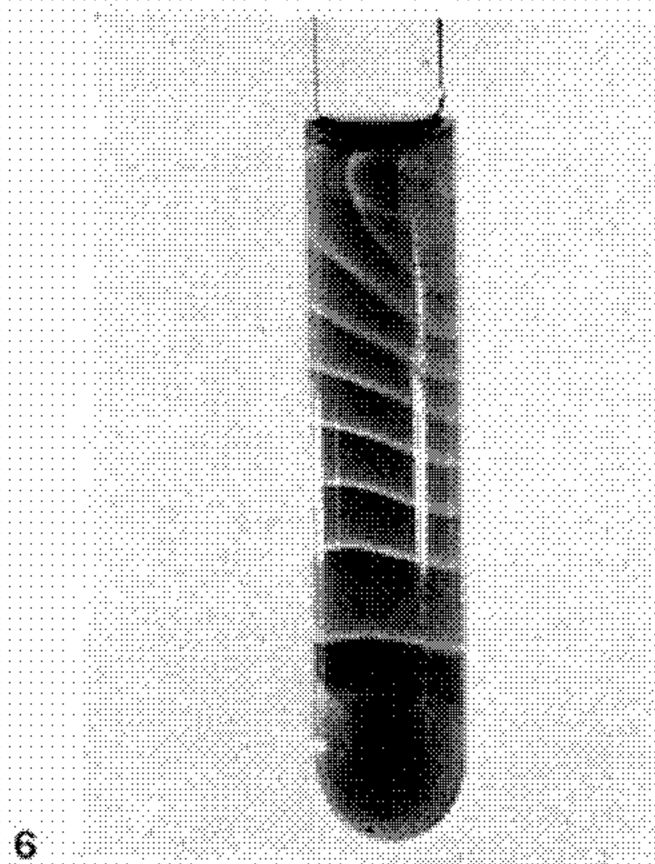
PLANCHE II.

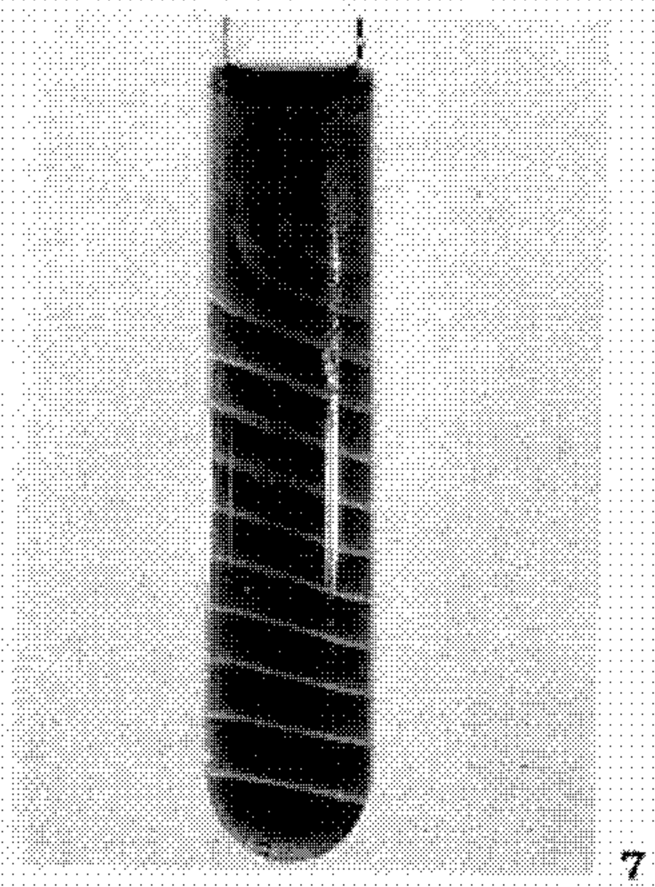

2


3


4


5


6


7

Selon Zhabotinski, ce mécanisme comprendrait des étapes d'autocatalyse et d'inhibition [(7), (8)].

Les oscillations observées au cours de cette réaction ont une période bien définie et sont parfaitement reproductibles. Elles semblent donc correspondre à un cycle limite autour d'un état thermodynamique instable : ce système était donc susceptible de mener à une structure spatiale.

3. Méthode expérimentale et résultats. — Le système que nous avons réalisé est fermé : il n'y a aucun apport d'énergie ou de matière au cours de la réaction.

Le schéma d'une expérience est le suivant :

Des quantités égales de $Ce_2(SO_4)_3$ (4.10^{-3}M/l), de $KBrO_3$ ($3,5.10^{-1}$ M/l), de $CH_2(COOH)_2$ (1,2 M/l), de solvant H_2SO_4(3N) ainsi que quelques gouttes de ferroïne (indicateur rédox) sont mélangées pendant 30 mn à température ambiante, à l'aide d'un agitateur magnétique.

Deux millilitres de ce mélange homogène sont ensuite prélevés dans un tube à essai placé dans un bain thermostatisé à la température de 21°C. La solution est ensuite laissée au repos.

Dès ce moment, des oscillations temporelles apparaissent : la solution dans le tube à essai passe périodiquement d'une coloration rouge, indiquant un excès de Ce^{3+}, à une coloration bleue, correspondant à un excès de Ce^{4+}. La période dépend des concentrations initiales et de la température. Dans les conditions énumérées ci-dessus elle est environ de 4 mn.

Ces oscillations de coloration n'ont pas lieu au même instant dans toute la solution : elles commencent en un point et se propagent dans toutes les directions à vitesses inégales. Après un nombre variable d'oscillations il apparaît une petite inhomogénéité de concentration à partir de laquelle des raies de coloration alternativement rouge et bleue se forment une à une. Cette évolution est représentée sur la série de photos 2 à 7. Pendant la formation de ces raies de concentration différente on continue à observer des oscillations temporelles dans la partie de la solution où la structure ne s'est pas encore établie.

Signalons que le temps nécessaire à l'établissement de la structure spatiale est variable. Une fois établie partout elle se maintient pendant 15 à 30mn.

Ces expériences ont été répétées à différentes températures : les structures dissipatives apparaissent chaque fois, seules varient leurs durées d'apparition et de subsistance.

L'influence de la gravité sur l'aspect de la structure finale a été mise en évidence en réalisant l'expérience dans un tube placé horizontalement : on observe que les raies sont parallèles aux parois du tube.

4. Interprétation. — La structure dissipative spatiale observée au cours de nos expériences se forme bien à partir d'un milieu initial homogène. On remarque qu'elle apparaît toujours après le passage par un état oscillant. Ceci semble confirmé par l'observation suivante : si on réalise

l'expérience avec des concentrations initiales en dehors du domaine d'existence d'oscillations temporelles déterminé par Zhabotinski ([7]), le système reste homogène. Ceci n'exclut pas l'existence d'un domaine de concentrations où la structure spatiale s'établirait de façon apériodique. Cela n'a toutefois pas encore été observé.

Le lien entre structures dissipatives spatiales et oscillations temporelles est donc particulièrement étroit ici. La structure spatiale semble résulter d'une instabilité du cycle limite lui-même. L'interprétation suivante pourrait être donnée : loin de l'équilibre, la solution homogène est instable par rapport à de petites fluctuations spontanées. Ces fluctuations ne régressent pas comme c'est le cas autour d'un état thermodynamique stable, mais s'amplifient jusqu'à mener à un nouvel état quasi périodique. Celui-ci à son tour devient instable par rapport à la diffusion qui devient influente et une structure dissipative spatiale s'établit. L'organisation observée serait induite par les oscillations.

L'importance d'un juste équilibre entre diffusion et vitesse de réaction chimique apparaît clairement. En l'absence d'agitation, l'effet de la diffusion devient trop important pour que les oscillations puissent se maintenir, mais permet l'établissement d'une organisation spatiale.

La réaction a été réalisée en système fermé. Les concentrations initiales sont cependant suffisamment différentes de leur valeur d'équilibre et la réaction suffisamment lente pour permettre à la structure de s'établir et de se maintenir pendant un certain temps. Comme au cours de l'avancement de la réaction le système se rapproche de l'équilibre, la solution finira par redevenir homogène. Cette expérience illustre comment, loin de l'équilibre, des couplages entre processus non linéaires peuvent donner naissance à un phénomène d'organisation spatiale grâce à l'amplification des fluctuations spontanées qui atteignent des valeurs macroscopiques observables.

Le Professeur J. Hudson nous a aidée dans la réalisation de ce travail. Le Professeur I. Prigogine, le Professeur G. Thomaes et M. G. Nicolis nous ont prodigué leurs conseils judicieux et leurs encouragements.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) P. GLANSDORFF et I. PRIGOGINE, *Generalized Thermodynamics*, Wiley-Interscience, 1970 (à paraître).
(2) I. PRIGOGINE et G. NICOLIS, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 3542.
(3) I. PRIGOGINE et R. LEFEVER, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1695.
(4) I. PRIGOGINE, R. LEFEVER, A. GOLDBETER et M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, *Nature*, 223, n° 5209, 1969, p. 913.
(5) *Oscillations dans les systèmes biologiques et chimiques*, Symposium à Pushino, 21-26 mars, 1966, Acad. Sci. U. S. S. R., Moscou (Nauka, 1967).
(6) H. BUSSE, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 750.
(7) A. M. ZHABOTINSKI, *Dokl. Acad. Nauk. U. S. S. R.*, 152, n° 2, 1964, p. 392.
(8) H. DEGN, *Nature*, 213, 1967, p. 590.

(*Service de Chimie physique II,
Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles,
avenue Franklin-Roosevelt,* 50,
1050, *Bruxelles, Belgique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de l'eau dissoute dans quelques solvants aromatiques.* Note (*) de M[lle] ÉMILIE GENTRIC, M[me] ANNE LE NARVOR et M. PIERRE SAUMAGNE, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse des spectres infrarouges de l'eau, H_2O, D_2O et HDO, dissoute dans six solvants aromatiques montre l'existence d'une complexation eau-solvant : elle ne met pas en évidence l'association eau-eau.

Le problème du degré d'autoassociation de l'eau dissoute dans les solvants aromatiques est posé depuis de nombreuses amées. A partir de techniques très différentes — mesure de volume molaire partiel et de viscosité (1), spectroscopie infrarouge (2), mesure de polarisation statique (3) — certains auteurs ont admis l'hypothèse de l'autoassociation de l'eau dans des solvants aromatiques. Par contre, Högfeldt et Bolander (4), en étudiant l'extraction de solutions aqueuses d'acides par le benzène, concluent que dans la phase organique l'eau se trouve exclusivement sous forme monomère. L'absence d'eau autoassociée dans le benzène semble également confirmée par des mesures de solubilité de l'eau en fonction de l'activité [(5), (6)], ainsi que par de récentes déterminations du volume molaire partiel apparent de l'eau dans quelques solvants organiques (7). Par ailleurs, d'autres études spectroscopiques ont montré la possibilité de complexation entre l'eau dissoute et les solvants aromatiques [(8), (9), (10)].

Ces résultats contradictoires nous ont suggéré d'étudier les spectres infrarouges de l'eau, H_2O, HDO et D_2O, dissoute dans divers solvants aromatiques.

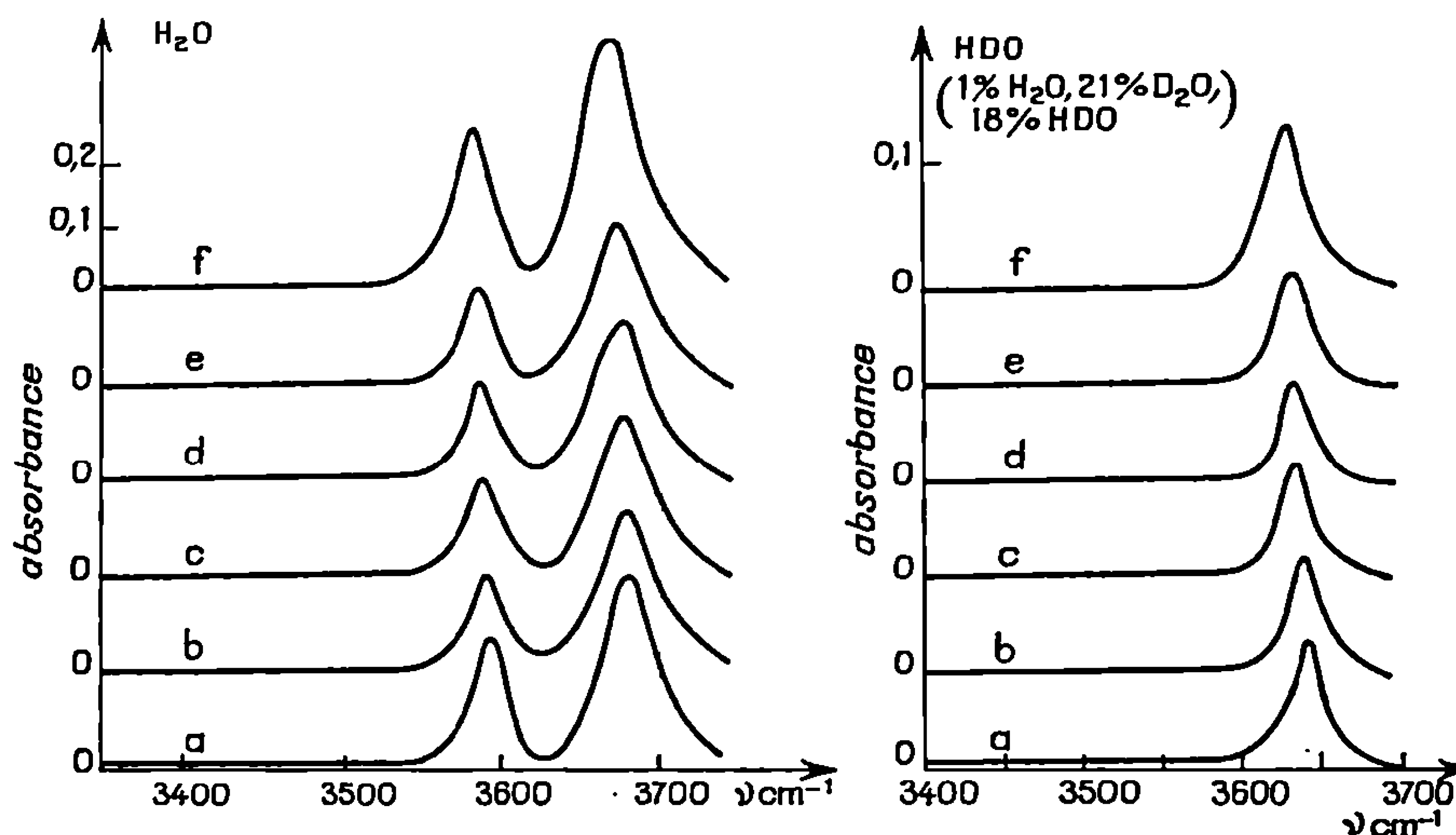
Sur la figure, nous avons reproduit, entre 3 750 et 3 350 cm^{-1}, les spectres d'absorption infrarouge de l'eau H_2O et ceux de l'eau HDO, dissoutes dans le benzène, le toluène, le *p*-xylène, le mésitylène, l'α-méthylnaphtalène et le thiophène. Les spectres de solution d'eau lourde, D_2O, dans les mêmes solvants ont été également enregistrés dans la région 2 750-2 450 cm^{-1}; cependant, par suite de l'opacité de certains solvants sous l'épaisseur requise, les absorptions correspondant aux vibrations de valence ν_1 et ν_3 de D_2O ou ν (OD) de HDO n'ont pas toujours été observées.

Les valeurs des maximums correspondant à ν_1 et ν_3 des molécules H_2O et D_2O, et à ν (OH) et ν (OD) de la molécule HDO sont rassemblées dans le tableau. Les spectres observés pour les solutions d'eau H_2O, dans le benzène, le toluène et l'α-méthylnaphtalène sont identiques à ceux obtenus

précédemment et les fréquences des maximums voisines de celles déjà publiées [(8), (10), (11), (13)]. Par contre, en aucun cas, nous n'avons observé de spectres semblables à ceux donnés par Ackermann (2).

Comme on peut le voir sur la figure, il n'y a pas d'absorption même légère, entre 3 550 et 3 300 cm^{-1} permettant de déceler la présence d'eau autoassociée.

Cependant, le problème de la sensibilité de notre technique expérimentale doit se poser. A l'aide de la moyenne des valeurs des absorbances lues sur la figure (0,3 environ) et de la plus petite absorbance mesurable sur un



Spectres de vibration de valence de l'eau dissoute dans les solvants;
a : benzène; *b* : toluène; *c* : *p*-xylène; *d* : mésitylène; *e* : α-méthylnaphtalène; *f*: thiophène.

spectre (0,03 environ), nous pouvons déterminer la limite supérieure de la concentration en eau autoassociée, C_a, si elle existe. Des études, faites par ailleurs, sur des solutions d'eau dans divers solvants organiques montrent que le rapport $\varepsilon_a/\varepsilon_m$ des coefficients d'extinction molaire apparents de l'eau autoassociée et monomère est voisin de 1 (12). Par application de la loi de Beer, on déduit que le rapport des concentrations en eau autoassociée et monomère C_a/C_m serait au plus égal à 1/10. Ainsi la concentration en eau autoassociée, serait au maximum de 0,003 mole/l, la solubilité de l'eau dans ces solvants étant de l'ordre de 0,03 mole/l (13).

Par ailleurs, les valeurs trouvées pour ν_1 et ν_3 de H_2O en solution sont plus basses dans les solvants aromatiques que dans les solvants inertes comme le tétrachlorure de carbone ($\nu_1 = 3\,613$ cm^{-1}, $\nu_3 = 3\,708$ cm^{-1}) ou le fréon-1.1.3 ($\nu_1 = 3\,630$ cm^{-1}, $\nu_3 = 3\,724$ cm^{-1}). De tels abaissements de fréquence sont caractéristiques d'une complexation entre molécules

de soluté et de solvant. On sait que le cycle aromatique est apte à former un complexe avec un donneur de proton aussi bien par une liaison hydrogène intramoléculaire, comme dans le cas des alcools éthyléniques ou aromatiques ([14]), que par une liaison hydrogène intermoléculaire comme dans le cas des complexes entre le pyrrole ou les halogénures d'hydrogène et les carbures aromatiques [([15]), ([16]), ([17])].

TABLEAU.

Fréquences de valence des molécules H_2O, HDO, D_2O *à l'état dissous dans quelques solvants aromatiques* (en cm^{-1}).

	H_2O.		HDO.		D_2O.	
	ν_1.	ν_3.	ν(OH).	ν(OD).	ν_1.	ν_3.
Benzène	3 596	3 682	3 639	2 670	2 629	2 733
Toluène	3 595	3 681	3 633	2 667	2 628	2 732
p-xylène	3 592	3 680	3 634	(*a*)	(*a*)	(*a*)
Mésitylène	3 590	3 677	3 630	(*a*)	2 625	(*a*)
α-méthyle-naphtalène	3 589	3 675	3 633	(*a*)	(*a*)	(*a*)
Thiophène	3 586	3 670	3 628	2 667	2 622	2 726

(*a*) Valeur non mesurée par suite de l'absorption du solvant. Erreur sur les fréquences estimée à ± 1 cm^{-1}.

Spectromètre « Perkin-Elmer » 225; largeur de fente spectrale inférieure à 1 cm^{-1}. Absorbance déterminée à 0,03 près. Cuve à faces CaF_2, épaisseur 2 mm. Solutions saturées, préparées à 25°C, selon le procédé proposé par D. C. Moule et W. M. Thurston (*Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 1361) : absence d'émulsion assurée par la température de l'échantillon sur le spectromètre, environ 40°C.

Donc les molécules d'eau monomère sont complexées aux molécules de solvant aromatique. Les abaissements de fréquence, variables avec les solvants, permettent de classer ceux-ci dans l'ordre de basicité croissante : benzène < toluène < xylène < mésitylène < méthylnaphtalène < thiophène ([18]). Selon nos résultats, l'eau n'est pas autoassociée dans les solvants aromatiques. La complexation eau-solvant l'emporte vraisemblablement sur l'association eau-eau, par suite de la très faible solubilité de l'eau dans ces composés et de la basicité non négligeable de ces derniers.

(*) Séance du 2 mars 1970.

([1]) M. Gordon, C. S. Hope, L. D. Loan et R. J. Roe, *Proc. Roy. Soc.*, A, 258, 1960, p. 215.

([2]) Th. Ackermann, *Z. Physik. Chem.*, 42, 1964, p. 119.

([3]) A. Risbourg et R. Liebaert, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 237.

([4]) E. Högfeldt et B. Bolander, *Ark. Kemi*, 21, 1962, p. 161.

([5]) S. D. Christian, H. E. Affsprung et J. R. Johnson, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1896.

([6]) J. R. Johnson, S. D. Christian et H. E. Affsprung, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 77.

([7]) W. L. Masterton et H. K. Seiler, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 4257.

([8]) E. Greinacher, W. Lüttke et R. Mecke. *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 23.

([9]) R. L. Bohon et W. F. Claussen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1571.

([10]) P. SAUMAGNE et M. L. JOSIEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 813.
([11]) P. SAUMAGNE, *Thèse*, Bordeaux, 1961.
([12]) A. LE NARVOR, E. GENTRIC et P. SAUMAGNE, Travaux non publiés.
([13]) D. C. MOULE, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 3009.
([14]) M. OKI et H. IWAMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 567.
([15]) M. L. JOSIEN, *Pure Applied Chem.*, 4, 1962, p. 33.
([16]) M. GOMEL et P. PINEAU, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2582.
([17]) P. PINEAU, *Thèse*, Bordeaux, 1962.
([18]) M. L. JOSIEN, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 175.

(Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
Faculté des Sciences de Brest,
avenue Victor-Le Gorgeu,
29 *N-Brest, Finistère.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des mobilités superficielles de l'éthylène et du propane sur le chromite de magnésium.* Note (*) de M. **Bernard Gillot** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Georges Champetier.

Sur le chromite de magnésium préparé à basse température (<500°C), l'éthylène et le propane sont adsorbés réversiblement, les liaisons entre la surface et l'adsorbat sont faibles. Aux degrés de recouvrement inférieurs à $\theta = 0{,}5$, les molécules adsorbées sont localisées aux faibles températures et deviennent mobiles aux températures plus élevées. Aux degrés de recouvrement > 0,5, l'interaction des molécules entre elles leur fait perdre cette mobilité.

Une des méthodes possibles pour la détermination des mobilités des couches gazeuses adsorbées sur des échantillons pulvérulents, est le tracé des isothermes d'adsorption et le calcul de la perte d'entropie liée à la perte des degrés de liberté que possèdent les molécules dans la phase gazeuse [(1), (2), (3)].

Nous avons effectué les mesures d'adsorption de l'éthylène et du propane entre 20 et 150°C par la méthode chromatographique sur un échantillon de chromite de magnésium aggloméré de surface spécifique égale à 2 m²/g et entre 160 et 300°C par thermogravimétrie sur un échantillon dispersé dont la surface spécifique est stabilisée à 35 m²/g.

TABLEAU I.

T(°K).	θ.	V_m (ml/g).	q (kcal. mole⁻¹).	S_g (u.e.).	S_a (u.e.).	S_c (u.e).	S_{exp}. (u.e.)
			Ethylène.				
299...	0,08	0,008	6,8	35,94	24,8	6,8	19,24
	0,16	0,016	7,8	–	–	3,3	20,20
357...	0,08	0,008	6,8	38,81	25,38	6,8	23,29
	0,16	0,016	7,8	–	–	3,3	24,10
			Propane.				
297...	0,14	0,02	8,5	37,3	25,80	3,6	18,2
	0,21	0,03	8,5	–	–	2,6	18,7
348...	0,07	0,01	8,5	38,2	28	7	19,5
	0,14	0,02	8,5	–	–	3,6	20,1

Domaine de température 20 < T°C < 150°C. — Les chromatogrammes de l'éthylène et du propane obtenus à différentes températures avec des quantités injectées croissantes, conduisent à l'équation des isothermes. Parmi les différentes équations pouvant décrire ces isothermes, il est

possible d'appliquer l'équation de Langmuir; les transformées $P/V = f(P)$ sont linéaires. Le calcul des chaleurs isotériques d'adsorption conduit aux valeurs

$$\Delta H_{C_2H_4} = 8 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta H_{C_3H_8} = 8,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

pratiquement indépendantes du degré de recouvrement. Les volumes des monocouches calculées d'après l'équation des isothermes sont respectivement

$$V_{m(C_2H_4)} = 0,1 \text{ ml/g} \quad \text{et} \quad V_{m(C_3H_8)} = 0,14 \text{ ml/g}.$$

Les résultats obtenus précédemment ([4]) nous ont conduits à considérer la surface de l'adsorbant comme hétérogène; par conséquent, les valeurs peu élevées des chaleurs d'adsorption, indépendantes du recouvrement, montrent qu'il s'agit dans le cas de l'éthylène et du propane et dans le domaine de température considéré, d'une adsorption à liaison faible. Les calculs de la perte d'entropie par adsorption effectués à partir de l'état standard défini par de Boer et Kruger ([1]) conduisent aux résultats rassemblés dans le tableau I. Les molécules d'éthylène ou de propane sont partiellement localisées quel que soit le degré de recouvrement.

Domaine de température $160 < T°C < 300°C$. — Les isothermes obtenus pour les deux gaz sont encore traduites par l'équation de Langmuir et les chaleurs isostériques obtenues, indépendantes du degré de recouvrement, sont respectivement 10 kcal.mole^{-1} pour l'éthylène et 13 kcal.mole^{-1} pour le propane : valeurs un peu plus élevées que celles obtenues à basse température.

TABLEAU II.

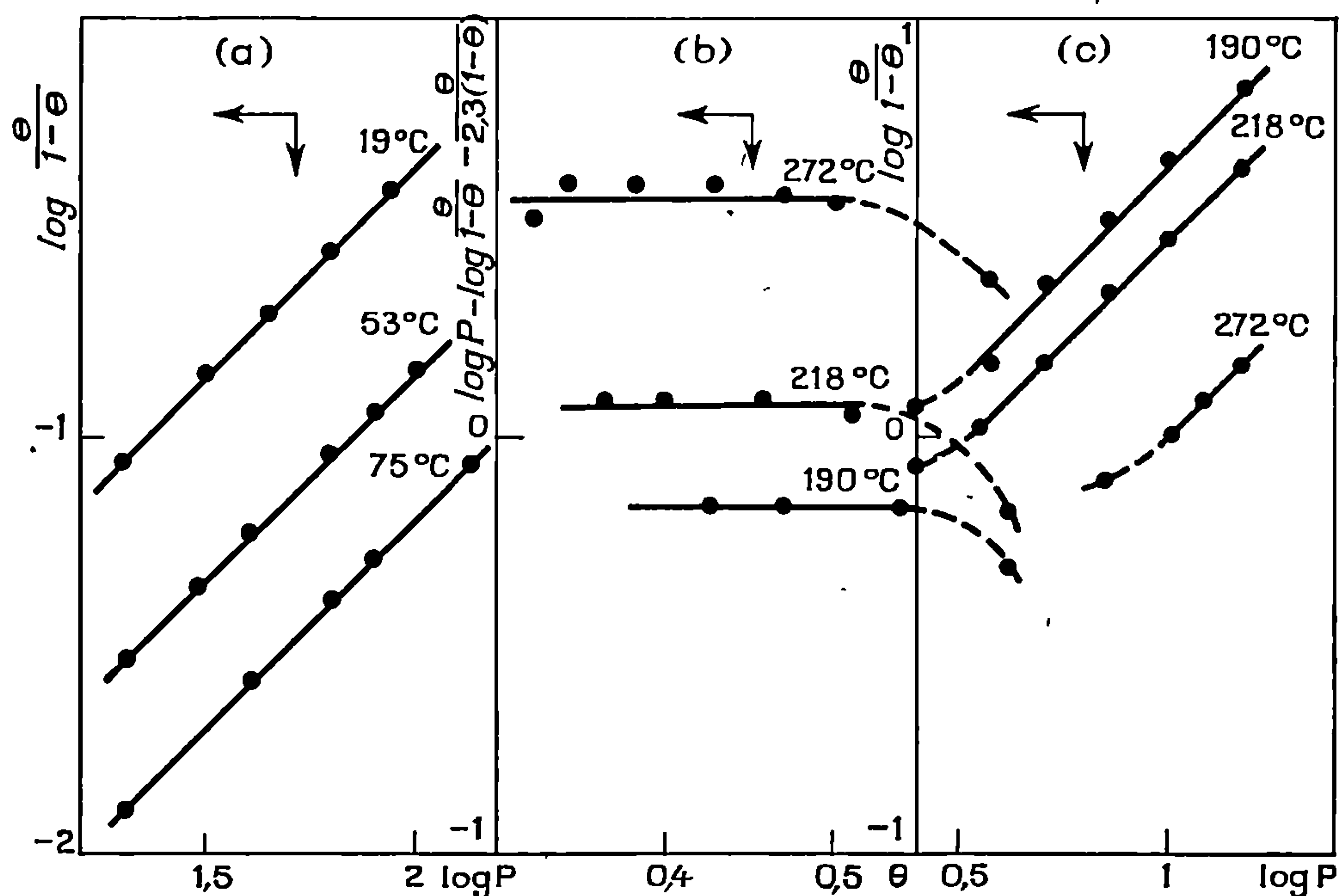
Propane.

T (°K).	θ.	V_m (ml/g).	q (kcal. mole^{-1}.	S_g (u. e.).	S_a (u. e.)	S_c (u. e).	S_{exp} (u. e.).
463...	0,542	2,06	13	39,2	27,8	–	29,2
	0,765	2,91	–	–	–	–	27
	0,850	3,23	–	–	–	4,2	26,7
491...	0,458	1,74	13	39,7	27,3	–	29,7
	0,684	2,60	–	–	–	–	28,4
	0,790	3	–	–	–	3,20	25,7

Les calculs de la perte d'entropie sont effectués comme précédemment (tableau II). Ils montrent que les molécules d'éthylène et de propane sont également partiellement localisées à degré de recouvrement élevé quelle que soit la température, mais deviennent mobiles à faible degré de recouvrement et ceci dans un domaine de θ d'autant plus grand que la température est plus élevée. Ce résultat confirme le caractère faible des liaisons

adsorbant-adsorbat. La perte d'entropie expérimentale correspond à la perte d'un degré de translation perpendiculaire à la surface, remplacé par une vibration de fréquence $\nu = 1{,}31 \cdot 10^{12}\ \mathrm{s}^{-1}$, les rotations étant empêchées.

Il est possible de préciser les différents domaines de mobilité en fonction du degré de recouvrement à partir des quatre modèles de base utilisés par A. Garden et G. L. Klington ([3]). Aux degrés de recouvrement $\theta < 0{,}5$, l'adsorption est localisée aux faibles températures (*fig.*, courbe *a*) et devient



Domaines de mobilité du propane en fonction du degré de recouvrement.

(*a*) $\theta > 0{,}5$: les isothermes obéissent à l'équation de Langmuir pour $20 < T°C < 150°C$.
(*b*) $\theta < 0{,}5$: les isothermes obéissent à l'équation de Volmer pour $160 < T°C < 300°C$.
(*c*) $\theta < 0{,}5$: les isothermes obéissent à l'équation de Langmuir pour $160 < T°C < 300°C$.

mobile sans interaction au-dessus de 150°C. Les isothermes obéissent, en effet, à l'équation de Hill :

$$p = k\frac{\theta}{1-\theta}e^{\frac{\theta}{1-\theta}-\alpha\theta}, \qquad \text{avec} \qquad \alpha = 0 \quad (\textit{fig.}, \text{ courbe } b).$$

Aux degrés de recouvrement plus élevés $\theta > 0{,}5$, la couche adsorbée, du fait de l'encombrement des molécules entre elles, redevient localisée (*fig.*, courbe *c*) et les portions d'isothermes correspondant obéissent à l'équation de Langmuir de façon apparente.

En résumé, l'éthylène et le propane sont adsorbés réversiblement sur le chromite de magnésium. Les liaisons entre la surface et l'adsorbat sont faibles, le calcul des mobilités conduit à des résultats analogues à ceux qui sont obtenus lors d'une adsorption à caractère physique : aux faibles degrés de recouvrement à partir d'une certaine température, les molécules sont mobiles et ne deviennent localisées que par l'effet de l'encombrement.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) J. H. DE BOER et S. KRUYER, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 55 B, 1952, p. 451.
(2) C. KEMBALL, *Advances in Catalysis*, 2, 1950, p. 233.
(3) A. GARDEN, G. L. KLINGTON et W. LAING, *Trans. Faraday. Soc.*, 51, 1955, p. 1558.
(4) B. GILLOT, M. MOREAU et Mme D. DELAFOSSE, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Recherches sur la Réaction des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mobilité des molécules d'eau à l'intérieur des zéolites type* 3 A, 4 A *et heulandite*. Note (*) de Mme MARIE-HÉLÈNE SIMONOT-GRANGE, MM. JEAN CRUCHAUDET et ANDRÉ COINTOT, présentée par M Georges Champetier.

Différents modes de fixation des molécules d'eau à l'intérieur des cavités des zéolites synthétiques type 3 A et 4 A et d'une zéolite naturelle : la heulandite, en fonction du taux de remplissage ont été mis en évidence.

Par identification des résultats expérimentaux, rassemblés sous forme de réseaux d'isothermes $(P, \theta)_T$, aux équations caractéristiques de différents modèles, il est possible de déterminer un type d'adsorption. Rappelons que les principaux modèles et les équations caractéristiques des isothermes d'adsorption qui en résultent ont été formulés par Langmuir ([1]), Fowler ([2]), Volmer ([3]) et Hill ([4]).

Il convient ensuite de comparer les valeurs expérimentales des entropies d'adsorption aux valeurs calculées à partir des modèles identifiés, afin de préciser les degrés de liberté de la molécule adsorbée.

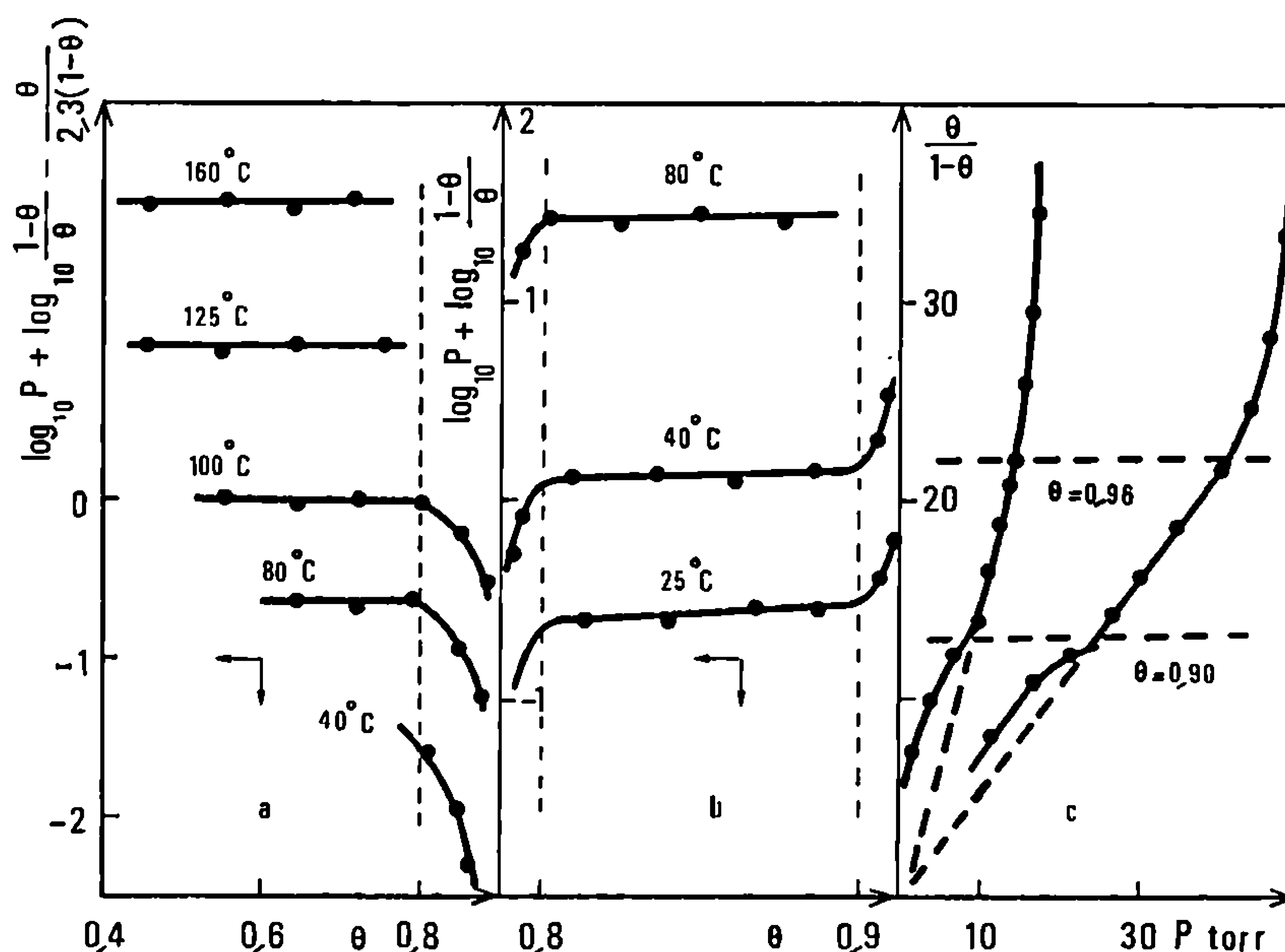
Au cours de ce travail, d'une part nous avons caractérisé les types d'adsorption de l'eau par les tamis moléculaires type 3 A et 4 A et par la heulandite, zéolite naturelle, dans le domaine de l'eau typiquement zéolitique ([5]). D'autre part, les degrés de liberté de l'eau ont été précisés dans le cas de l'adsorption mobile.

1. IDENTIFICATION DES ÉQUATIONS DES ISOTHERMES. — Les réseaux d'isothermes d'adsorption-désorption de l'eau par les zéolites type 4 A et heulandite ont été présentés dans un travail antérieur [([6]), ([7])]. Les isothermes d'adsorption du système zéolite 3 A-eau, déterminées par thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau contrôlée, dans les domaines de température et de pression s'étendant de 25 à 160°C et de 1 à 150 Torr, sont du même type que les précédentes.

Pour des taux de remplissage inférieurs à 0,80 (*fig.* 1 *a*, zéolite 3 A), l'équation de Hill rend compte de nos résultats expérimentaux. Les molécules d'eau adsorbées sont donc mobiles dans les cavités suivant une ou deux directions. La pente négative de la transformée linéaire de Hill dans le cas de la zéolite type 4 A indique qu'il existe une faible interaction entre les molécules adsorbées. La valeur nulle de la pente de cette même transformée, dans le cas de la zéolite type 3 A et de la heulandite montre que les molécules d'eau n'ont pas d'interactions mutuelles.

Remarquons que pour ces deux composés l'équation de Hill se réduit à celle de Volmer.

Pour des taux de remplissage supérieurs à 0,80, l'équation de Fowler (*fig.* 1 *b*) est vérifiée. Ainsi, lorsque la densité intracristalline augmente, les molécules d'eau adsorbées deviennent localisées et exercent entre elles de fortes interactions. La limite supérieure du domaine de validité est 0,90



Les réseaux d'isothermes $(P, \theta)_T$ ont été tracés pour les valeurs de θ suivantes :

Zéolite type 3 A :	$0,2 < \theta < 1$;
» » 4 A :	$0,4 < \theta < 1$;
Heulandite :	$0,54 < \theta < 1$.

pour la zéolite type 3 A, 0,93 pour la zéolite type 4 A, 0,96 pour la heulandite. Nous avons en outre constaté que pour la zéolite 3 A tout se passe comme si ces interactions disparaissaient dans le domaine $0,90 < \theta < 0,96$; l'équation de Langmuir est alors vérifiée (*fig.* 1 *c*).

2. Détermination des degrés de liberté de la molécule d'eau adsorbée dans le cas de l'adsorption mobile $\theta < 0,80$. — En supposant que les molécules adsorbées conservent leurs degrés de liberté interne mais peuvent acquérir des degrés de liberté de vibration au détriment de ceux de translation, différents modèles correspondant à chacun des types d'adsorption ont été établis ([8]). L'identification d'un de ces modèles à nos résultats expérimentaux au moyen du calcul des entropies, permet de déterminer les degrés de liberté de la molécule adsorbée.

L'entropie molaire partielle $\bar{S}_a$ d'une molécule adsorbée est la somme des entropies dues aux mouvements de translation, de rotation, de vibration crées par l'environnement intracristallin, de vibration interne et à l'état électronique de la molécule. Pour la molécule d'eau, ces deux derniers termes étant négligeables à la température ambiante, l'entropie $\bar{S}_a$ peut s'écrire sous la forme

(1) $$\bar{S}_a = 1\,S_t + \bar{S}_r + 2\,S_v$$

ou

(2) $$\bar{S}_a = 2\,S_t + \bar{S}_r + 1\,\bar{S}_v$$

suivant qu'elle possède un $(1\,\bar{S}_t)$ ou deux $(2\,\bar{S}_t)$ degrés de liberté de translation. L'entropie d'adsorption $\bar{S}_a$ est calculée à partir des résultats expérimentaux, l'entropie due au mouvement de translation au moyen des équations de Hill. La rotation étant supposée libre, le terme $\bar{S}_r$ est évalué grâce aux formules générales de la thermodynamique statistique.

Les équations (1) et (2) permettent ainsi de calculer les entropies dues aux vibrations qui apparaissent, $1\,\bar{S}_v$ ou $2\,\bar{S}_v$, et d'en déduire les valeurs des fréquences de vibration ν. Sachant que pour une adsorption physique, la fréquence de vibration ν doit être de l'ordre de $10^{+12}\,s^{-1}$ et indépendante de θ, il résulte de l'examen des valeurs du tableau que le modèle

TABLEAU

	θ.	ΔS (u. é.) (désorption).	$\bar{S}_a$ (u. é.).	$1\,\bar{S}_v$.	$\nu_1 . 10^{-12}$ (s^{-1}).	$2\,\bar{S}_v$.	$\bar{\nu}_2 . 10^{-12}$ (s^{-1}).
3 A.	0,2	18,5	26,6	0,8	7,2	6,9	3,0
	0,3	19,2	25,9	2,55	4,8	7,6	2,5
	0,4	20	25,1	3,10	3,6	8,16	2,2
	0,5	21	24,1	3,6	2,8	8,66	1,9
	0,6	22	23,1	4,3	1,9	9,4	1,6
	0,7	23,5	21,6	5,4	1,1	10,44	1,2
4 A.	0,5	21	24,1	3,4	3,1	8,5	2,0
	0,6	21,6	23,5	4,6	1,7	9,7	1,5
	0,7	23,2	21,9	5,5	1,1	10,6	1,2
Heulandite.	0,5	21	24,1	3,4	3,1	8,5	2,0
	0,6	21,5	23,6	4,7	1,6	9,8	1,4
	0,7	22,6	22,5	6,1	0,8	11,2	1,0

à 1 degré de translation, 3 degrés de rotation et 2 degrés de vibration doit être retenu de préférence au modèle correspondant à 2 degrés de translation, 3 degrés de rotation et 1 degré de vibration sans toutefois l'exclure.

En résumé, ce travail fait apparaître que les molécules d'eau à l'intérieur des cavités des zéolites synthétiques type 3 A et 4 A, et de la zéolite

naturelle heulandite sont localisées à de forts remplissages intracristallins et acquièrent des degrés de liberté de translation lorsque le taux de remplissage diminue. De plus, il est à remarquer que, pour le même adsorbat, l'eau, les différents domaines d'adsorption sont indépendants de la nature du squelette zéolitique.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) I. LANGMUIR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1918, p. 1361.
(2) R. H. FOWLER, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 32, 1936, p. 144.
(3) M. VOLMER, *Z. Phys. Chem.*, 115, 1925, p. 253.
(4) T. L. HILL, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 441.
(5) M. H. SIMONOT-GRANGE, G. WATELLE et A. COINTOT, *Bull Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2747.
(6) M. H. SIMONOT-GRANGE et A. COINTOT, *Compte rendus*, 264, série C, 1967, p. 1471.
(7) A. COINTOT, J. CRUCHAUDET et M. H. SIMONOT-GRANGE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1220.
(8) R. M. BARRER, *Quelques problèmes de Chimie minérale*, Institut international de Chimie de Solvay, Brussels, 1956, p. 21.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel*, 21-*Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation de la viscosité de la phase mésomorphe nématique en fonction de la température.* Note (*) de Mlle **Danièle Berchet**, Mme **Ambjorg Hochapfel** et M. **Roger Viovy**, présentée par M. Georges Champetier.

Les courbes $\eta = f(t)$ obtenues pour huit cristaux liquides nématiques, présentent une discontinuité entre la phase nématique et la phase isotrope. On observe aussi une zone de prétransition dans la phase nématique à l'approche du point de fusion isotrope.

En opérant par augmentation ou diminution de température, les courbes pour un même produit sont identiques.

Les théories récentes sur la structure des phases nématiques de cristaux liquides [1] font apparaître l'importance des phénomènes hydrodynamiques dans l'orientation des molécules. On peut penser [2] que les forces s'exerçant lors d'un écoulement, sont capables de favoriser cette orientation. Les études de viscosité de cristaux liquides nématiques sont peu nombreuses et portent presque exclusivement sur le p, p'-azoxydianisole et le p, p'-anisol-azoxyphénétole [[3], [4], [5]]. Depuis quelques années, de nouveaux composés ont été étudiés et nous nous sommes proposés de vérifier si les résultats obtenus sur les dérivés ci-dessus, se confirment pour un certain nombre de composés commerciaux ou de composés préparés au laboratoire. Nous les avons choisis dans les grandes séries de cristaux liquides nématiques azoxy, azo, bases de Schiff, esters.

Technique expérimentale. — La courbe $\eta = f(t^o)$est obtenue à l'aide d'un viscosimètre capillaire construit au laboratoire qui permet des mesurer sur moins de 1 ml de solution (la capacité du réservoir étant de 0,5 ml). Nous l'avons étalonné avec des solutions eau-glycérol de viscosité connue et nous l'avons testé à l'aide du p, p'-azoxydianisole; nous obtenons une courbe comparable à celle décrite dans la littérature.

Le système chauffant employé est un bain d'huile thermostaté par un régulateur de température donnant la température à $0^o,02$. La précision sur la lecture des températures est de $0^o,2$.

Nous avons pour des raisons de commodité expérimentale, mesuré la viscosité pour des températures décroissantes, c'est-à-dire en prenant pour point de départ l'état isotrope. Toutefois, pour s'assurer de la réversibilité du phénomène, nous avons tracé la courbe $\eta = f(t^o)$ du p, p'-éthoxyphényl-azophénylheptanoate pour des températures croissantes et décroissantes; nous avons obtenu une superposition rigoureuse des deux courbes (courbe 3); ce résultat est en accord avec ceux de Verlander [4].

La nature des produits étudiés est donnée dans le tableau; les composés en italiques ont été synthétisés en laboratoire. Dans ce tableau, nous avons

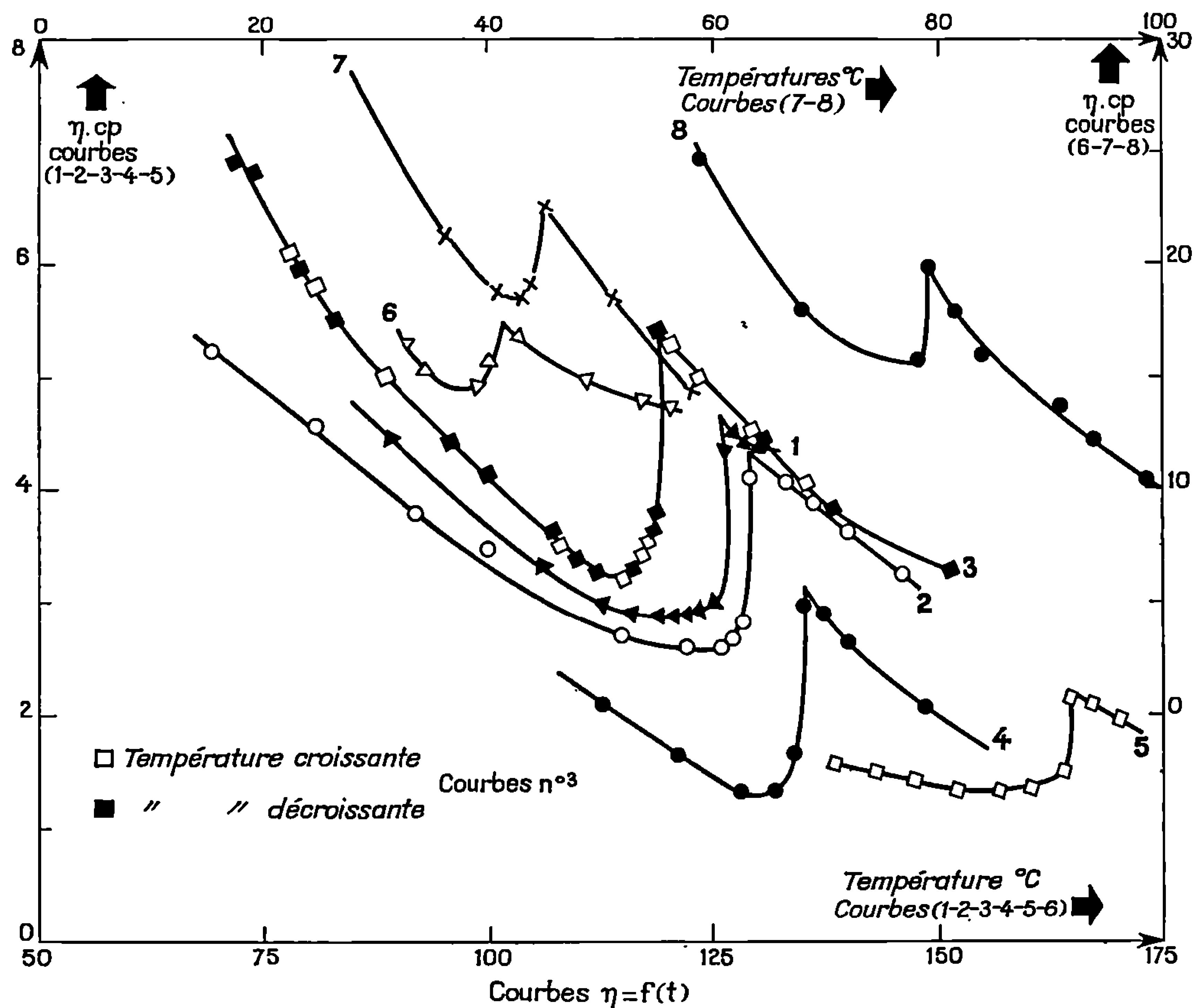
TABLEAU.

Nº des courbes.	Produits étudiés.	Points de fusion nématique (°C).	Points de fusion isotrope (°C). A.	B.
1.	*p, p'*-éthoxyphénylazophénylvalérate : C_2H_5—O—⟨φ⟩—N=N—⟨φ⟩—OC(=O)—C_4H_9...	79	126	126,7
2.	*p, p'*-éthoxyphénylazophénylhexanoate : C_2H_5—O—⟨φ⟩—N=N—⟨φ⟩—OC(=O)C_5H_{11}.....	73	129	129
3.	*p, p'*-éthoxyphénylazophénylheptanoate : C_2H_5—O—⟨φ⟩—N=N—⟨φ⟩—OC(=O)C_6H_{13}.....	61	117	119
4.	*p, p'*-azoxydianisole : CH_3—O—⟨φ⟩—N=N(→O)—⟨φ⟩—O—CH_3......	117	135,5	135,2
5.	*p, p'*-azoxydiphénétole : C_2H_5—O—⟨φ⟩—N=N(→O)—⟨φ⟩—OC_2H_5......	136	165	164,5
6.	*p*-(*p'*-méthoxybenzylidène) aminophénylacétate : CH_3—O—⟨φ⟩—CH=N—⟨φ⟩—OC(=O)CH_3......	79	100	101,4
7.	*p-(p'-méthoxybenzylidène) aminobutylbenzène :* CH_3—O—⟨φ⟩—CH=N—⟨φ⟩—C_4H_9.......	21	44,5	45,5
8.	*p-butylcarboxydioxy-(p'-éthoxyphényl)-benzoate :* C_4H_9O—C(=O)—O—⟨φ⟩—COO—⟨φ⟩—OC_2H_5...	55,58	82	79

Colonne A : détermination des points de fusion par la méthode du microscope chauffant.
Colonne B : détermination des points de fusion par viscométrie.

porté pour chacun les températures de fusion isotrope déterminées par la méthode de viscosimétrie et par la méthode du microscope chauffant, ainsi que les numéros correspondant aux courbes $\eta = f(t)$ où η est exprimé en centipoises.

Résultats expérimentaux. Discussion. — Les courbes obtenues présentent, en accord avec celles décrites dans la littérature pour le *p*-azoxyanisole; *p*-anisole-azoxyphénétole; *p*, *p'*-azoxydiphénétole [(3), (4), (5)], une brusque discontinuité correspondant à la température de transition entre la phase nématique et la phase isotrope.



La branche relative à l'état isotrope donne une décroissance logarithmique normale de la viscosité en fonction de la température. Quant à la viscosité de la phase nématique, plus faible que celle de la phase isotrope, elle présente aussi une décroissance avec la température. En accord avec Porter (2), nous avons constaté que la branche relative à la phase nématique s'incurvait très nettement à l'approche du point de transition. D'après Porter, il semble que la structure nématique se modifie en taille et en orientation dans ce domaine donnant une zone de prétransition. Cette zone est d'autant plus étendue que la phase nématique est étroite (6); c'est ce que nous observons sur nos courbes. Il se produit aussi très probablement (6) dans la phase liquide isotrope, une zone de prétransition non décelable par des mesures de viscosité, car les agrégats de molécules préfigurant l'état nématique sont de trop petite taille pour perturber les mesures. Le passage de l'état nématique à l'état isotrope s'accompagne d'un changement

de structure entraînant une brusque variation de viscosité. Celle-ci est plus faible à l'état nématique, car les agrégats de molécules seraient entièrement orientés par le champ hydrodynamique (2). On obtient les mêmes valeurs quel que soit le type d'appareil utilisé.

Rappelons que les champs extérieurs produisent généralement des orientations partielles.

CONCLUSION. — Il semble donc que les courbes décrites dans la littérature pour un nombre réduit de cristaux liquides présentant la phase nématique soient caractéristiques de cet état, quelle que soit la fonction chimique que présente le composé et que, d'autre part, les forces dues à l'écoulement orientent totalement ces cristaux liquides. La méthode semble particulièrement utile pour la détermination des zones de transition dans la phase nématique.

Ce travail a été réalisé avec l'aide du contrat D.G.R.S.T. 69-01-944.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) G. DURAND, M. VEYSSIÉ, F. DONDELEZ et L. LÉGER, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 97.
(2) R. PORTER, E. M. BARALL et J. F. JOHNSON, *J. Chem. Phys.*, 45, n° 5, 1966, p. 1452.
(3) R. SCHENK, *J. Phys. Chem.*, 27, 1898, p. 167.
(4) VORLANDER, *Phys. Z.*, 31, 1930, p. 428.
(5) EICHWOLD, E. INTENDOLT et BORNSTEIN, *Physikalische Chemische Tabullen*, III, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1923, p. 1664.
(6) E. M. BARRAL II, R. PORTER et J. F. JOHNSON, *J. Phys. Chem.*, 68, n° 10, 1964, p. 2810.
(7) MEISOWICZ, *Nature*, 158, 1946, p. 27.

(*Laboratoire de Physicochimie des Pigments végétaux et Substances modèles, Équipe associée au C. N. R. S. n° 148, École Normale Supérieure de Saint-Cloud, 2, rue du Palais, 92-Saint-Cloud, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation de* NO *par décomposition radiolytique du nitroprussiate de sodium.* Note (*) de MM. **Maurice Cottin** et **Jacques Danon**, présentée par M. Georges Champetier.

La formation du radical libre NO dans du nitroprussiate de sodium, irradié à 77°K en phase solide par des rayons γ, a été mise en évidence par spectrométrie de masse.

La radiolyse du nitroprussiate de sodium, $Na_2Fe(CN)_5NO, 2H_2O$, a été étudiée en phase solide par résonance électronique paramagnétique [(1) à (4)] et spectroscopie infrarouge (5). Plus récemment le comportement photochimique et radiolytique de ce complexe en solution aqueuse a été déterminé par Dainton et coll. (6). La présence de plusieurs espèces paramagnétiques, actives dans l'infrarouge, a été attribuée au processus primaire de décomposition (7) :



$$Fe(CN)_5NO^{2-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_5^{3-} + NO.$$

Dans la présente Note, nous rapportons des mesures effectuées par spectrométrie de masse mettant effectivement en évidence la formation de NO par irradiation aux rayons γ du nitroprussiate en phase solide : 250 mg de nitroprussiate de sodium hydraté, soigneusement dégazé, ont été irradié pendant 54 h dans un récipient en « pyrex » à la température de l'azote liquide par les rayons γ de ^{60}Co avec un débit de dose de $1,1.10^{19}$ $eV.g^{-1}.h^{-1}$. A la fin de l'irradiation, l'échantillon a été porté à une température de 50°C et les gaz formés ont été analysés par spectrométrie de masse. Les résultats ainsi observés ont été comparés avec ceux obtenus dans des conditions identiques par un échantillon non irradié.

Parmi les gaz formés par irradiation, NO a été mesuré à partir de l'intensité des ions de rapport $m/e = 30$ dont le potentiel d'apparition correspondait bien au potentiel d'ionisation de NO (9,25 V). Dans ces conditions, on a mesuré $1,2.10^{16}$ mol de NO. Il faut cependant remarquer que cette quantité ne correspond certainement qu'à une faible fraction de la totalité de NO formé par suite des phénomènes de recombinaison se produisant lors du recuit et de la difficulté d'extraire les gaz occlus dans le solide.

Dans les mêmes conditions, $2,2.10^{16}$ mol de HCN étaient formées par radiolyse. Dans l'échantillon non irradié, les quantités de NO et de HCN étaient au plus égales à 4.10^{14} mol, limite inférieure de détection du spectromètre de masse employé pour ces mesures.

Ces résultats sont une preuve directe que la décomposition radiolytique du nitroprussiate de sodium en phase solide conduit à la formation du radical libre NO.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) J. DANON, R. P. A. MUNIZ et H. PANEPUCCI, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3651.
(2) J. DANON, R. P. A. MUNIZ et A. O. CARIDE, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 1210.
(3) B. A. GOODMAN, D. A. C. MC NEIL, J. B. RAYNOR et M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 1547.
(4) J. D. W. VAN VOORST et P. HEMMERICH, *J. Chem. Phys.*, 43, 1966, p. 3914.
(5) L. TOSI et J. DANON, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 970.
(6) G. V. BUXTON, F. S. DAINTON et J. KABCINSKI, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1, 1969, p. 87.
(7) J. DANON, R. P. A. MUNIZ et A. O. CARIDE, *Proceedings of the X international conference on coordination chemistry*, Tokyo, septembre 1967, p. 317.

(*Institut du Radium,*
Laboratoire Curie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e

et *Département de Recherches physiques,*
Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les moments électriques de quelques fer- et cobalt-nitrosocarbonyles.* Note (*) de MM. **Salvatore Sorriso** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les moments électriques de $Co(CO)_2NOZPh_3$ (où Z = P, As ou Sb), $CoCO(NO)(PPh_3)_2$, $FeCO(NO)_2PPh_3$ et $Fe(NO)_2(PPh_3)_2$ ont été déterminés dans divers solvants, dont le benzène. On a déduit de ces moments, en supposant μ(Métal—CO) = 0,5 D. μ(Métal—NO) = 1,2 D, des valeurs plausibles pour les moments des groupes Ph_3Z—Métal.

Afin de préciser la valeur des moments des groupes L—Co (L = Ph_3Z, où Z = P, As ou Sb) nous avons déterminé les moments électriques des complexes indiqués dans le tableau où, pour les besoins de la discussion, ont été insérés divers nombres empruntés à la bibliographie.

1. Selon des études par diffraction des électrons, déjà anciennes, les molécules $Fe(CO)_2(NO)_2$ et $Co(CO)_3NO$ ont une structure tétraédrique régulière, et leurs groupes M—CO et M—NO linéaires ([7]). Sans doute à cause du grand volume des coordinats Ph_3Z les angles OC—Co—CO (109°), ON—Fe—NO (106°), ON—Fe—NO (104°) et ON—Fe—NO (112°) ne sont pas égaux à l'angle tétraédrique 109°,5 dans les molécules de $Co(CO)_2NOAsPh_3$, $FeCO(NO)_2PPh_3$ et $Fe(CO)(NO)_2SbPh_3$ ([8]). Malgré cela, en raison des difficultés du traitement qui exigent d'admettre d'autres hypothèses plus lourdes de conséquences, nous avons accepté une structure tétraédrique pour tous les complexes étudiés. De plus nous avons supposé, comme c'est le cas pour les molécules Ph_3Z libres ([9]), la symétrie C_{3v} pour les groupes Ph_3Z—M et par suite le moment de ces groupes supporté par l'axe de la liaison Z—M. Le moment de M—CO (et celui de M—NO) est supporté par l'axe M—C : s'il n'en était pas ainsi, le moment de $Ni(CO)_4$ serait, comme celui de $C(OMe)_4$ [0,82 ([10])], non nul, ce qui est contraire à l'expérience ([6]).

2. L'effet inductif (de Lewis et Lucas, qui s'exerce suivant les liaisons σ) explique que, en dépit de ce que les angles intervalentiels sont sensiblement tétraédriques dans CH_3Cl, CH_2Cl_2 et $CHCl_3$, les moments (2,0; 1,57 et 1,10 D) de ces molécules diffèrent considérablement ([10]). Les moments des groupes M—CO et M—O étant sans doute petits (∼ 0,5 et 1,2 D), et leur polarité en partie due à celle des radicaux CO et NO qu'ils renferment, on a négligé l'effet inductif causé par un groupe CO (ou NO) sur la valeur du moment de M—CO, M—NO (et Z—M), et posé par suite

$$\mu[M(CO)_2] = 2\mu(M—CO)\cos(54°,44'), \qquad \mu[M(CO)_3] = \mu(M—CO).$$

Par contre, les moments des liaisons Z—M étant grands, on ne peut retenir que μ(Z—M) conserve la même valeur dans les complexes contenant un, deux ou trois coordinats Ph_3Z (ou Et_3Z).

3. Le moment du groupe M—CO est probablement petit, et dirigé du métal vers le radical CO. Il serait de 0,5 D selon Chatt et Hart ([3]), qui ont obtenu ce nombre en comparant le moment (4,65 D) du complexe (carré)

TABLEAU.

Complexe.	Solvant ([a]).	μ (D) ([b]).	Bibliographie.
$Co(CO)_3NO$	b	–	0,72 D ([1])
$Fe(CO)_2(NO)_2$	b	–	0,95 ([1])
$Ni(CO)_3PEt_3$	b	–	4,24 ([2])
$Ni(CO)_3PPh_3$	b	–	3,84 ([3])
$Ni(CO)_3AsPh_3$	b	–	3,59 ([3])
$Ni(CO)_2(PEt_3)_2$	b	–	4,40 ([2])
$Co(CO)_2(NO)PPh_3$	c, t, b	4,75; 4,56; 4,61	–
$Co(CO)_2(NO)AsPh_3$	c, t, b	4,65; 4,47; 4,55	–
$Co(CO)_2(NO)SbPh_3$	c, t, b	4,46; 4,27; 4,38	–
$CoCO(NO)(PPh_3)_2$	b	4,83	–
$FeCO(NO)_2PPh_3$	b	5,09	–
$Fe(NO)_2(PPh_3)_2$	b	5,62	–
$Co(NO)(PPh_3)_3$	b	–	4,27 ([4])
PEt_3	b	–	1,48 ([5])
PPh_3	b	–	1,49 ([6])
$AsPh_3$	b	–	1,08 ([6])
$SbPh_3$	b	–	0,83 ([6])

([a]) c, t, b : cyclohexane, tétrachlorure de carbone, benzène.

([b]) A 25,0°C, pour $P_E + P_A = R_D^{\,}$ (1 debye = 10^{-18} C.G.S. é.s.).

$Pt(CO)_2Cl_2$ *cis* et celui du groupe $PtCl_2$ calculé à partir de μ(Pt—Cl), et de 0,8 D pour Fischer ([12]) qui déduisit cette valeur d'un examen du moment, 4,92 D, du benzène-chrometricarbonyle Acceptant μ(M—CO) = 0,5 D quel que soit M (Fe, Co ou Ni), on déduit aisément des moments (0,72 et 0,95 D) de $Co(CO)_3NO$ et $Fe(CO)_2(NO)_2$:

$$\mu(\text{Co—NO}) = 1{,}2\ \text{D}, \qquad \mu(\text{Fe—NO}) = 1{,}3\ \text{D}.$$

4. On calcule à partir des moments (dans le benzène) de $Co(CO)_2NOZPh_3$, 4,61; 4,55 et 4,38 D selon que Z = P, As ou Sb : $\mu(Ph_3Z—Co) = 3{,}83$; 3,77 et 3,60 D, respectivement. L'examen du moment, 5,09 D, de $FeCO(NO)_2PPh_3$ indique : $\mu(Ph_3P—Fe) = 4{,}09$ D. Chatt et Hart ([3]) ont déduit des moments (3,84 et 3,59 D) de $Ni(CO)_3PPh_3$ et $Ni(CO)_3AsPh_3$:

$$\mu(\text{Ph}_3\text{—Ni}) = 3{,}34\ \text{D}, \qquad \mu(\text{Ph}_3\text{As—Ni}) = 3{,}09\ \text{D}.$$

Dans les complexes à deux et (surtout) à trois coordinats $CoCO(NO)(PPh_3)_2$, $Fe(NO)_2(PPh_3)_2$ et $CoNO(PPh_3)_3$ les moments calculés pour les groupes $Ph_3P—M$ sont, conformément à l'expectative, inférieurs à ceux obtenus à partir des moments des complexes correspondants à un seul coordinat. De leurs moments, 4,83; 5,52 (ce travail) et 4,27 D [4], on déduit [en prenant $\mu(M—AO) = 0,5$ ou 1,2 D] :

$$\mu(Ph_3P—Co) = 3{,}32\ D, \quad \mu(Ph_3P—Fe) = 3{,}68\ D \quad \text{et} \quad \mu(Ph_3P—Co) = 3{,}07\ D.$$

Encore ces moments de groupes sont-ils surestimés si, du fait de l'accroissement du nombre des coordinats qui accroît progressivement la charge du métal, les moments des radicaux M—AO s'en trouvent augmentés. [Nous n'avons pas retenu le point de vue extrême exprimé par Bigorgne et Messier [2], qui consiste à admettre que toute la charge négative provenant de la décharge des coordinats est répartie sur le (ou les) groupe (s) A—O, laissant le métal électriquement neutre.]

On obtient les moments des liaisons Z—M à partir des moments de $Ph_3Z—M$ en posant :

$$\mu(Z—M) = \mu(Ph_3Z—M) - \mu(Ph_3Z:) + \frac{1}{2}\mu(Z),$$

où $\mu(Z)$ désigne le moment de la paire libre de Z, égal à 6,37 et 6,53 D dans la triméthylphosphine et la triméthylarsine, respectivement [13].

Les moments observés pour les groupes $Ph_3Z—M$ (et $Et_3P—M$) sont très inférieurs à ceux que l'on calculerait si la liaison Z—M était purement dative [14] :

$$\mu_{calc}(Ph_3Z \rightarrow M) = \mu(Ph_3Z) - \frac{1}{2}\mu(Z) + [e.R(Z—M)] \sim 8\ D.$$

Les liaisons Z—M peuvent être donc décrites comme des hybrides de résonance entre ($Z \rightarrow M$) et le schéma ($Z \rightleftharpoons M$) qui résulte de la rétrocoordination du métal.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) W. Hieber et E. Weiss, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 287, 1956, p. 223.
(2) M. Bigorgne et C. Messier, *J. Organometal. Chem.*, 2, 1964, p. 79.
(3) J. Chatt et F. A. Hart, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1378.
(4) W. Hieber et K. Heinicke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 316, 1962, p. 305.
(5) W. Cumper, A. A. Foxton, J. Read et A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 430.
(6) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.
(7) L. O. Brockway et J. S. Anderson, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 1233.
(8) W. Beck, A. Melnikoff et R. Stahl, *Chem. Ber.*, 12, 1966, p. 3721.
(9) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3799; J. Trotter, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963, p. 14; *Acta Cryslallogr.*, 5, 1952, p. 795.
(10) C. W. N. Cumper, A. Melnikoff et A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, A, 1966, p. 323.
(11) R. P. Smith, T. Ree, J. L. Magee et H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2263.

([12]) E. O. Fischer, *Intern. Conf. on Co-ordination Chem.*, Londres, Chem. Soc. Spec. Publ., 13, 1959.
([13]) J. H. Gibbs, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 644.
([14]) H. Lumbroso, *Les Propriétés électriques des molécules*, Centre de Documentation Universitaire, Paris, 1960; H. Lumbroso et R. Passerini, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 1179.

(*Istituto di Chimica fisica,*
Università di Perugia,
via Elce, 10, *Pérouse, Italie*
et *Laboratoire de Chimie générale,*
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique des processus coopératifs. Comportement non arrhénien.* Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. René Lucas.

Le modèle cinétique à deux états séparés par une barrière de potentiel a rendu de grands services dans l'étude de divers phénomènes cinétiques, notamment de réactions chimiques de différents ordres [1]. Une application nouvelle de ce modèle va être présentée. On appellera 1 et 2 les deux états, et ΔG_1, ΔG_2 ($\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1$) les barrières de potentiel, exprimées en enthalpies libres par mole et supposées grandes devant RT. On supposera que les enthalpies et entropies d'activation ΔH_1, ΔH_2, ΔS_1, ΔS_2 sont indépendantes de la température. On posera

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 \qquad \text{et} \qquad \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

On désignera par D la dégénérescence (supposée connue) du niveau supérieur, h la constante de Planck, k la contante de Boltzmann, σ le facteur de transmission, n le nombre de systèmes en moles par gramme. Lorsque ces systèmes sont des portions de molécules dissoutes dans un liquide (à raison de c g.cm^{-3}), il faut distinguer deux cas.

a. Les molécules sont constituées de segments contigus de masse moléculaire m, dont chacun présente le phénomène envisagé (exemple : une macromolécule à squelette carboné qui effectue des changements de configuration par isomérie de rotation; les segments peuvent comporter plusieurs chaînons).

b. Les molécules comportent chacune ν segments actifs non contigus (exemple : une protéine qui présente de place en place des segments sensibles, susceptibles de changer de configuration). On a, dans ces deux cas, respectivement :

$$n = c(\rho m)^{-1}, \tag{1}$$

$$n = c\nu(\rho M)^{-1}, \tag{2}$$

où ρ désigne la masse spécifique du liquide, et M la masse moléculaire des molécules dissoutes.

On envisage à présent une onde ultrasonore se propageant dans le milieu considéré. Nous avons déduit des expressions classiques du temps de relaxa-

tion θ et de l'amplitude de relaxation les quatre relations suivantes :

$$\frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT} = \frac{d \operatorname{Log}\left(\frac{\mathcal{A}}{\theta^3}\right)}{d \operatorname{Log} T}, \tag{3}$$

$$D \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{\frac{\Delta H}{RT} - \beta}{\frac{\Delta H}{RT} + \beta}, \tag{4}$$

$$n^{-1} = \frac{\theta}{\mathcal{A}}\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2 \frac{D \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)}{\left[1 + D \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right]^2}, \tag{5}$$

$$\frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{R} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT} - \frac{\Delta G}{RT} - 2 \operatorname{Log}\left[\frac{\sigma k T \theta}{h}\left(1 + D \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right)\right], \tag{6}$$

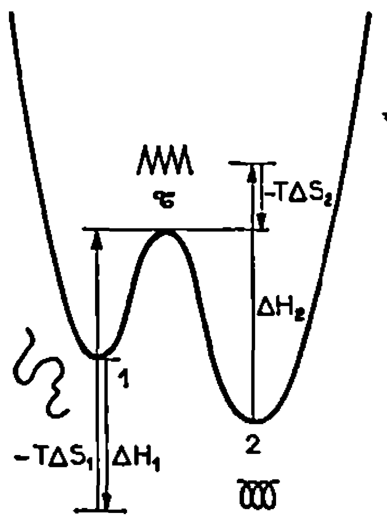
où l'on a posé $\mathcal{A} = A^{-1}\Delta(\alpha/\omega^2)$ et $\beta = d \operatorname{Log}(T^2 \mathcal{A}/\theta)/d \operatorname{Log} T$, avec $A = R(\gamma - 1)/(2 V c_p)$, $A = \rho^2 VRT/(2 P^2)$ selon que, respectivement, la relaxation est thermique ou de volume; c_p est la chaleur spécifique à pression constante du milieu en cal. deg^{-1}. g^{-1}; γ est le rapport des chaleurs spécifiques, V la vitesse de propagation des ultrasons, et P la pression; $\Delta(\alpha/\omega^2)$ représente l'amplitude de relaxation, c'est-à-dire la variation de α/ω^2 entre les basses et les hautes fréquences, où α est l'absorption de l'amplitude de l'onde et ω la fréquence circulaire. La relation (3) montre que l'on peut déterminer $\Delta H_1 + \Delta H_2$ indépendamment de toute hypothèse sur D et sur σ. Les relations (4) et (5) contiennent, ensemble, trois inconnues : ΔH, ΔS, n. Pour déterminer tous les paramètres du modèle il est donc nécessaire de pouvoir mesurer, par exemple, la variation de la pente β en fonction de T. Cette pente varie notablement au voisinage de la température T_t telle que

$$D \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT_t}\right) = 1, \tag{7}$$

à laquelle $T^2 \mathcal{A}/\theta$ présente un maximum, le mélange des deux formes 1 et 2 étant alors *équimoléculaire*.

Le cas où le changement d'état entre deux formes 1 et 2 est coopératif présente un intérêt particulier d'un point de vue général, comme de celui qui nous occupe ici, car l'expérience fournit alors une variation accentuée de la pente β au voisinage de $T = T_t$. Une cinétique coopérative présente toutefois d'autres particularités, et nous allons montrer d'abord que le modèle à deux états est justement susceptible de décrire une telle cinétique. On rappellera en premier lieu que le changement d'état est brusque en général lorsque le processus est coopératif (exemple : la transition hélice-chaîne des polypeptides). Il est connu d'ailleurs, d'après des considérations de statistique, que le modèle à deux états est susceptible de fournir une

transition brusque à la température T_t considérée ci-dessus, du fait que $\Delta H/RT$ et $\Delta S/R$ peuvent être grands devant l'unité lorsque des éléments en grand nombre coopèrent à la transformation [2]. On rappellera en second lieu, concernant l'aspect cinétique du problème, que l'expérience fournit parfois un maximum du temps de relaxation en fonction de la variable d'état lorsque le processus est coopératif [3]. Nous allons montrer que, moyennant certaines conditions pour les signes des enthalpies et des entropies d'activation, le modèle à deux états fournit un maximum du temps de relaxation en fonction de T, ce qui est un comportement *non arrhénien*, et nous obtiendrons diverses relations nouvelles.



1. Produit $T\theta$. — Il présente un maximum pour la température T_s, telle que

$$D \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT_s}\right) = -\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1}. \tag{8}$$

L'équation (8) n'a de solution en T_s que si ΔH_1 et ΔH_2 sont de signes contraires. Si par exemple $\Delta H_1 < 0$, nécessairement $\Delta S_1 < 0$, avec $|T\Delta S_1| > |\Delta H_1|$, afin que $\Delta G_1 > 0$. La température T_s est voisine de la température de transition T_t lorsque ΔH_1 et ΔH_2 sont voisins l'un de l'autre en valeur absolue. On a en outre, pour $T = T_s$:

$$T\theta \frac{d^2}{dT^2} \frac{1}{T\theta} = -\frac{\Delta H_1 \Delta H_2}{(RT^2)^2}. \tag{9}$$

Les équations (3) et (9) fournissent ΔH_1 et ΔH_2, tandis que l'équation (5) devient, pour $T = T_s$:

$$n^{-1} = \frac{T^3\theta^2}{\mathcal{A}} \frac{d^2}{dT^2} \frac{1}{T\theta}. \tag{10}$$

2. Quotient $T^2\mathcal{A}/\theta$. — Pour $T = T_t$ on a

$$\frac{d^2}{dT^2} \operatorname{Log} \frac{T^2\mathcal{A}}{\theta} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta H}{RT^2}\right)^2. \tag{11}$$

On peut ainsi déterminer ΔH, soit comme différence des valeurs de ΔH_1 et ΔH_2, soit à partir de l'équation (11); la valeur de ΔG, donc celle de ΔS,

résulte de l'une ou l'autre des équations (7) et (8). Enfin, l'équation (5) devient, pour $T = T_t$:

$$n^{-1} = -\frac{T^2\theta}{2\mathfrak{A}}\frac{d^2}{dT^2}\operatorname{Log}\frac{T^2\mathfrak{A}}{\theta}. \tag{12}$$

La valeur de n résulte, soit de l'équation (5), soit de l'une ou l'autre des équations (10) et (12).

Un exemple montrera que les inégalités requises pour que le modèle conduise à un maximum du temps de relaxation, peuvent effectivement être remplies dans l'application à des systèmes coopératifs. Supposons en effet que l'état 1 représente un segment d'une chaîne moléculaire dans une configuration désordonnée, tandis que l'état 2 représente le même segment dans une configuration ordonnée. Si l'état de transition ($\mathfrak{T}$ sur la figure) est partiellement ordonné et relativement compact, le passage $1 \rightarrow \mathfrak{T}$ s'accompagne bien d'une perte d'entropie ($\Delta S_1 < 0$) et d'une perte d'enthalpie ($\Delta H_1 < 0$).

Le modèle précédent, qui fournit un seul temps de relaxation, est trop simple pour conduire au spectre de relaxation caractéristique d'une cinétique coopérative ([4]). Il permet en revanche de relier les mesures à des paramètres thermodynamiques et cinétiques, ainsi qu'au nombre par unité de volume des groupements d'atomes ou de molécules qui sont à l'origine d'une relaxation, et dans certaines conditions à la masse moléculaire de ces groupements [équation (1)]. Les équations qu'on a déduites de l'expression du temps de relaxation ont bien entendu une validité qui n'est pas limitée à l'interprétation de mesures de l'absorption des ultrasons. En outre, le caractère général du modèle permet d'espérer qu'il puisse aider à comprendre la cinétique de phénomènes coopératifs aussi divers que les changements de conformation de certaines macromolécules ou les transitions de phase des cristaux liquides.

(*) Séance du 9 mars 1970.

([1]) H. EYRING, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 107.
([2]) J. A. SCHELLMAN, *C. R. Lab. Carlsberg*, 29, 1955, p. 230.
([3]) G. SCHWARZ et J. SEELIG, *Biopolym.*, 6, 1968, p. 1263.
([4]) R. CERF, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 2140.

(Laboratoire d'Acoustique moléculaire, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Institut de Physique, 3, rue de l'Université, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de l'adsorption de l'éthylène sur la face* (100) *du nickel par la diffraction des électrons de faible énergie. Note* (*) *de* Mme **Gisèle Dalmai-Imelik** et M. **Jean-Claude Bertolini**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'éthylène s'adsorbe à — 10 et 25°C sur la face (100) du nickel en donnant un diagramme correspondant à une structure *c* (2 × 2). Il se dissocie en radicaux acétyléniques et atomes d'hydrogène. A températures plus élevées (supérieures à 50°C) on obtient une structure différente attribuée à un craquage complet de la molécule d'éthylène. La face (100) est moins active que la face (111) pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylène.

L'étude de l'adsorption d'éthylène sur la face (111) d'un monocristal de nickel a été décrite par Edmons et Pitkethly ([1]) et par nous ([2]). Dans la présente Note nous donnons les résultats obtenus sur la face (100). Les techniques utilisées sont la diffraction des électrons de faible énergie et l'analyse par la spectrométrie de masse des gaz extraits par thermodésorption du monocristal.

La surface propre du nickel a été obtenue après plusieurs bombardements de la surface par des ions argon d'énergie 350 V suivis de recuits prolongés du cristal à 850°C jusqu'à l'obtention d'un diagramme de diffraction possédant le maximum de contraste, le dernier recuit ayant lieu à 700°C.

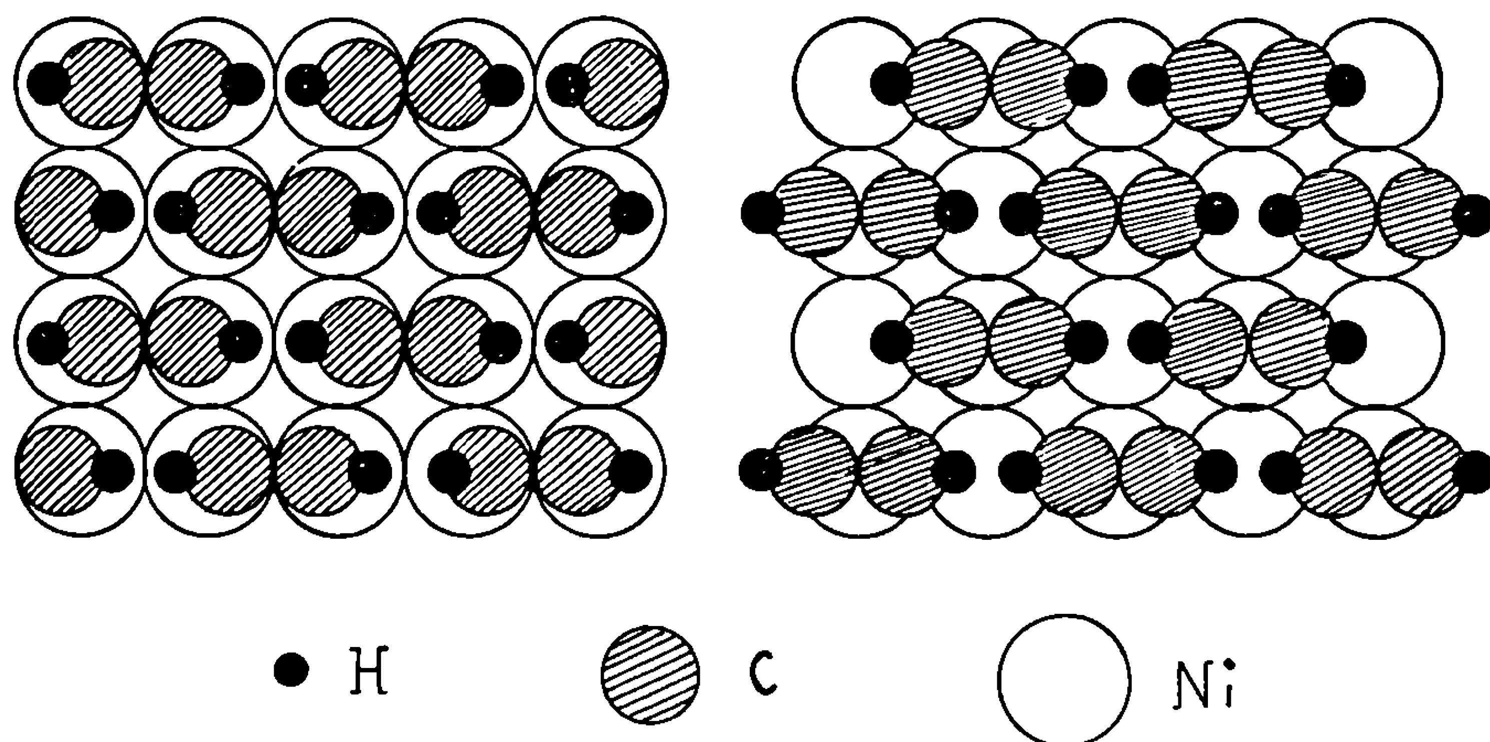
L'adsorption d'éthylène sur un cristal maintenu à — 10°C pour des expositions de 2.10^{-7} à 10^{-5} Torr.mn entraîne l'apparition de la structure *c* (2×2). La même structure apparaît 10 fois plus rapidement sur un cristal maintenu à 25°C. Pour des expositions prolongées une structure *p* (2×2) est décelable mais les taches supplémentaires sont peu intenses. Les diagrammes de diffraction ne sont pas modifiés si l'on refait le vide (inférieur à 10^{-9} Torr), ce qui montre qu'il ne s'agit pas d'une adsorption physique. L'adsorption d'éthylène sur un cristal porté à des températures comprises entre 50 et 400°C fait apparaître une structure (2×2) avec extinctions en [0, $(2n+1)$ 1/2] et [$(2n'+1)$ 1/2, 0], n et n' étant entiers (structure C_{II}). Les taches de diffraction sont très fines et le groupe de symétrie bidimensionnel P4*g* ([3]) satisfait à ces conditions. Dans certaines expériences on peut observer des taches [0, $(2n+1)$ 1/2] et [$(2n'+1)$ 1/2, 0] dont l'intensité est beaucoup plus faible que celle des autres taches.

Le chauffage de la phase chimisorbée à — 10 et 25°C à des températures supérieures à 50°C conduit à l'apparition de la structure C_{II}.

Le diagramme caractéristique de la surface propre réapparaît après chauffage du cristal à une température supérieure à 430°C.

Nous avons analysé au spectromètre de masse les gaz qui désorbent du cristal lors d'une élévation de température. Nous opérons de la manière suivante : l'éthylène est d'abord adsorbé à une température donnée, puis

l'excès de ce gaz est pompé à la même température. Ensuite on chauffe le cristal en effectuant en même temps l'analyse des gaz désorbés. Nous constatons qu'après adsorption d'éthylène à — 10°C pendant 20 mn à 10^{-8} Torr nous désorbons uniquement de l'hydrogène lorsque la température du cristal augmente et, contrairement à ce qui a été observé pour le platine [4], nous n'observons pas la désorption d'éthylène ni d'éthane. La quantité d'hydrogène désorbée passe par deux maximums : le premier à 90°C et le second à 115°C. Par contre, après adsorption d'éthylène à — 10°C pendant un temps assez long (3.10^{-6} Torr.mn) ou à 25°C (exposition supérieure à 10^{-7} Torr.mn) nous observons un seul maximum à 115°C pour la désorption d'hydrogène. Après adsorption d'éthylène entre 50 et 400°C il n'y a plus désorption de produits gazeux lors de l'élévation de température du cristal jusqu'à obtention de la surface propre.



Modèles d'adsorption de l'éthylène sur la face (100) du nickel.

Après apparition du diagramme intense correspondant à la structure $c(2\times 2)$ et désorption à la même température, on n'observe aucune modification de ce diagramme par exposition ultérieure du cristal à l'hydrogène. Il n'y a pas de réaction entre l'hydrogène et la phase adsorbée et les expériences de désorption thermique montrent que l'hydrogène n'est pas adsorbé à la surface du cristal. On peut alors supposer que la surface est recouverte de radicaux acétyléniques non réactifs. La structure $c(2\times 2)$ peut être obtenue de différentes manières [5], nous ne donnons que les deux modèles les plus probables (*fig.*) de l'adsorption de l'éthylène sur un ou deux sites métalliques en tenant compte du fait que l'hydrogène ne peut plus s'adsorber sur une telle surface.

L'exposition de cette face à un mélange 50 % H_2-50 % C_2H_4 a montré que la face (100) est beaucoup moins active pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylène que la face (111) [3]. L'éthylène s'adsorbe avec craquage sur cette face en radicaux acétyléniques et hydrogène. A — 10°C

quelques atomes d'hydrogène peuvent être adsorbés et une faible réaction d'hydrogénation se produit vraisemblablement entre l'hydrogène adsorbé et l'éthylène gazeux. A 25°C la surface est pratiquement inactive et on peut envisager qu'elle soit entièrement recouverte de radicaux C_2H_2. Ces radicaux bloquant les centres d'adsorption de l'hydrogène inhibent la réaction d'hydrogénation.

Enfin nous pensons que la structure (2×2) obtenue lors de l'adsorption d'éthylène à des températures supérieures à 50°C correspond à un composé bidimensionnel carbone-nickel.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) T. E. EDMONS, R. C. PITKETHLY, *Surface Science*, 15, 1969, p. 137. J. J. Mc CARROL, T. E. EDMONS et R. C. PITKETHLY, *Nature*, 223, 1969, p. 1260.

(2) J. C. BERTOLINI, et G. DALMAI-IMELIK, *Colloque, international sur la Structure et les propriétés des surfaces des solides*, Paris, juillet 1969.

(3) *Int. Tables for X-Ray cristallogr.*, Aphy Kynoch Press, Birmingham, 1, 1952, p. 67.

(4) A.E. MORGAN et G. E. SOMORJAI, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 3309; *Surface Science*, 12, 1968, p. 405.

(5) J. J. LANDER, *Progress in solid slate Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1965.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Four centrifuge à plasma d'une centaine de kilowatts pour la fusion et la coulée de produits réfractaires.* Note (*) de MM. **Marc Foëx**, **David Yerouchalmi** et **Robert Delmas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le four centrifuge décrit, chauffé au moyen des plasmas permet de réaliser la fusion et la coulée des produits réfractaires traités.

Le four de 100 kW dont il va être question est dérivé du four d'étude de petite capacité précédemment décrit ([1]). Ce premier four avait en particulier permis de procéder à la détermination du point de solidification de certains oxydes réfractaires.

Le produit à traiter est placé dans une capacité métallique cylindrique tournante de 16,5 l fermée par deux flasques coniques percées chacune en leur centre d'un orifice axial de 30 mm de diamètre (*fig.* 1). Deux bagues isolent électriquement la partie cylindrique de la cuve des deux flasques. Le four tourne à l'intérieur de roulements à billes de grands diamètres supportés par un bâti central fixe. Une couronne dentée et un pignon permettent d'entraîner la rotation du four à une vitesse variable de 0 à 500 tr/mn. La cuve est refroidie par jets d'eau tant sur le corps du cylindre que sur les flasques et plus particulièrement au voisinage des orifices. L'ensemble est susceptible de basculer autour du centre de gravité de l'appareil.

La cuve est complètement garnie de produit à l'exception de la partie axiale qui est dégagée sur un diamètre de 20 mm environ de façon à constituer une cheminée traversant le four de bout en bout et dont les extrémités correspondent aux ouvertures du four.

Deux chalumeaux à plasma d'une puissance de 10 kW sont disposés à chacune des extrémités de l'appareil. Le premier est placé devant un des orifices suivant l'axe de manière à ce que le jet de plasma soit dirigé le long de la cheminée. Le second peut être disposé perpendiculairement à l'axe du four devant le second orifice. Le gaz plasmagène utilisé est soit de l'argon, soit de l'azote (débit : 10 l/mn environ par chalumeau); chaque chalumeau possède sa propre alimentation en courant électrique. De plus,

Explication des Planches.

Fig. 2. — Photographie du four en marche (position horizontale).

Fig. 3. — Photographie du four incliné au moment de la coulée du produit fondu.

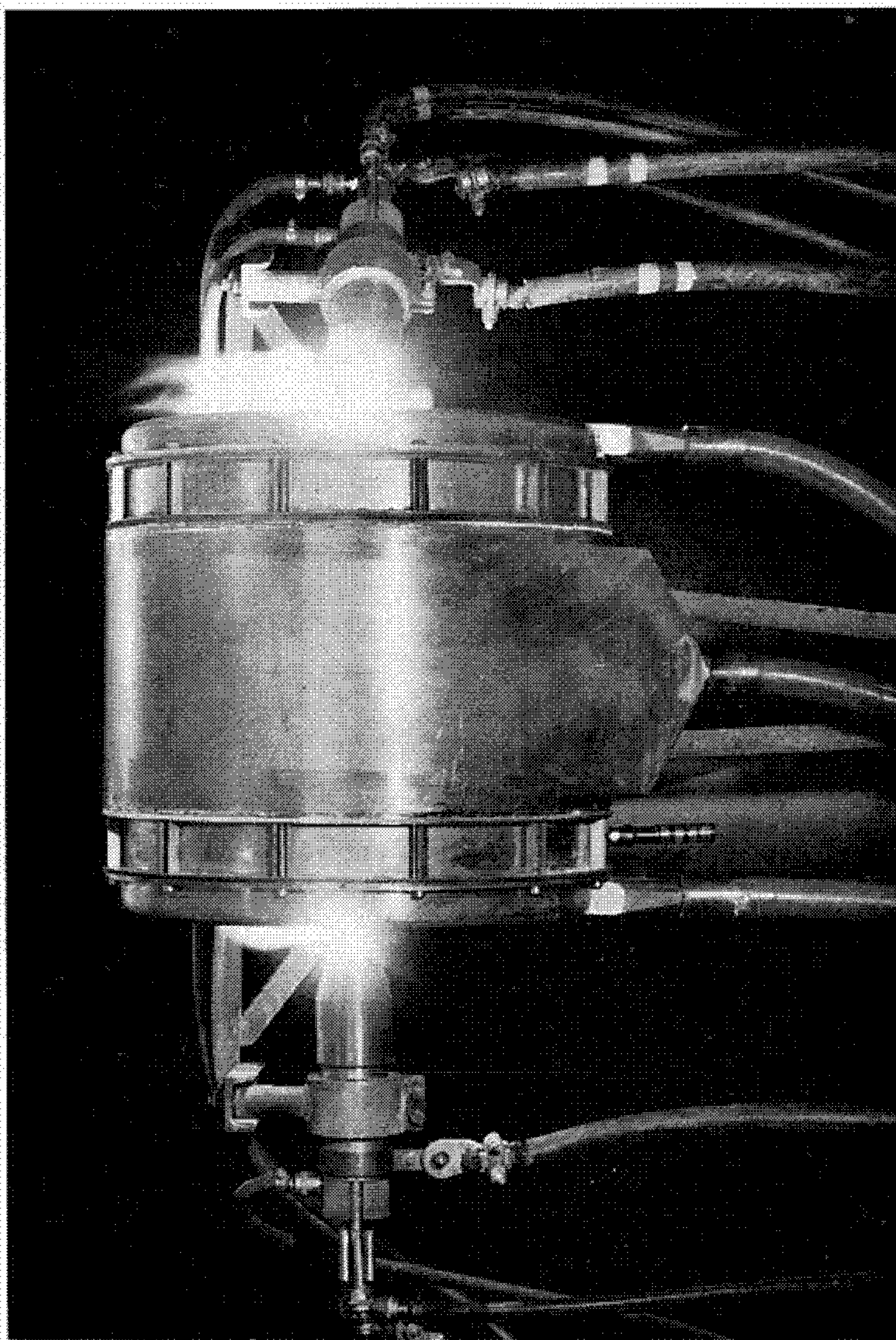


Fig. 2.

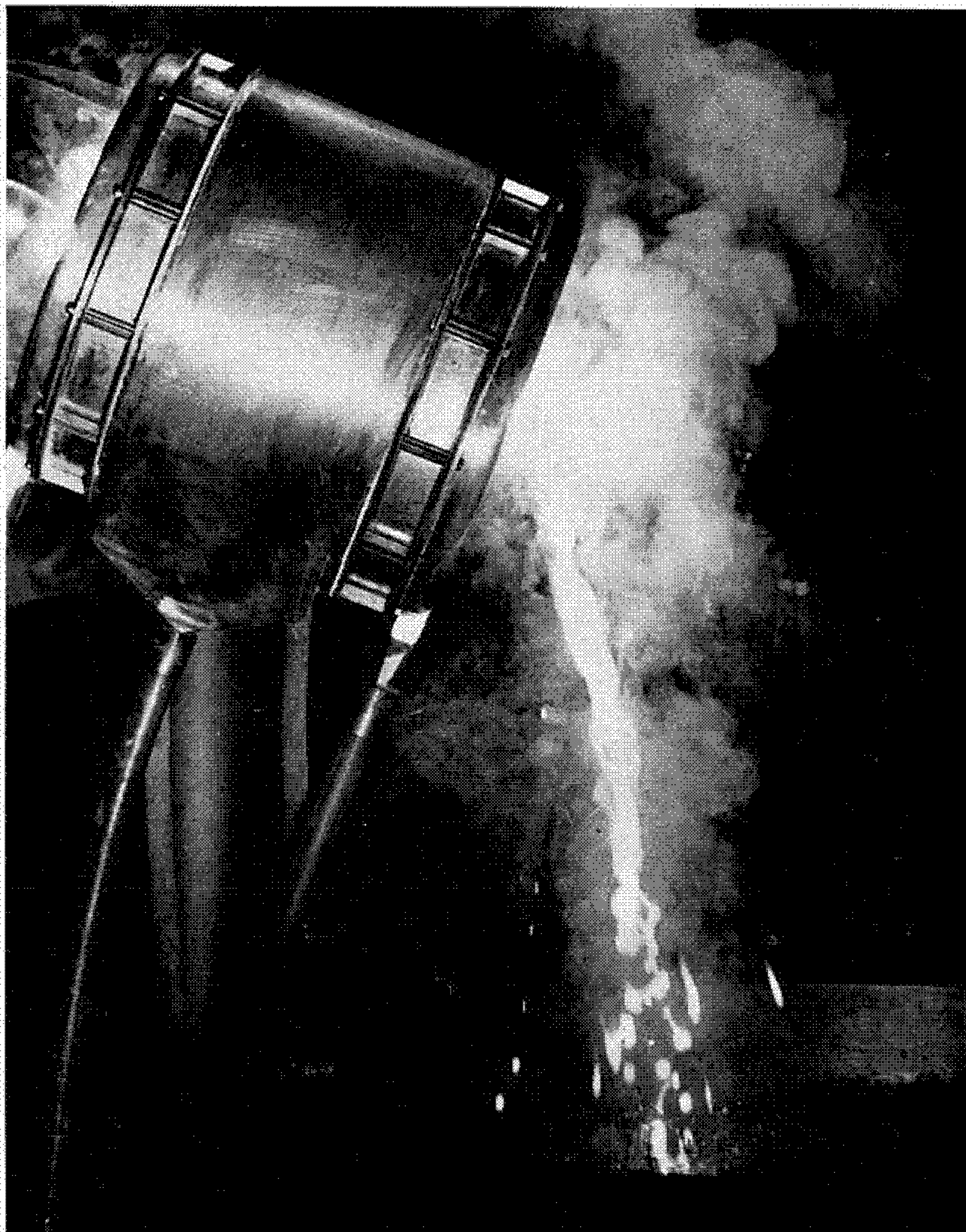


Fig. 3.

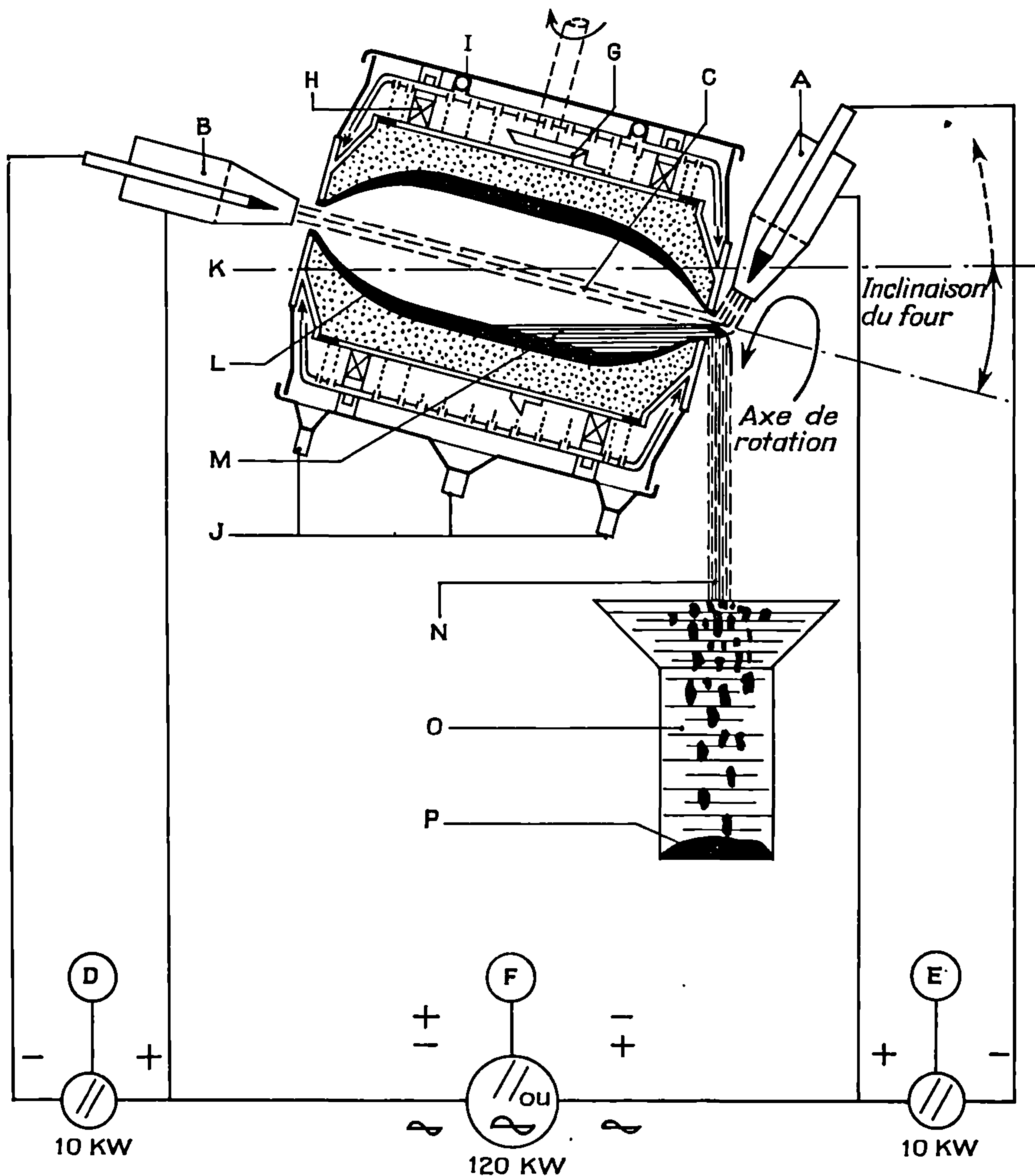


Fig. 1. — Schéma du four centrifuge et de son alimentation électrique.

A, chalumeau à plasma disposé vers l'orifice de coulée; B, chalumeau à plasma axial; C, jet de plasma axial; D, générateur de courant du chalumeau B; E, générateur de courant du chalumeau A; F, générateur de courant principal; G, entraînement de rotation de la cuve tournante; H, roulements du four centrifige; I, entrée de l'eau de réfrigération; J, sortie de l'eau de réfrigération; K, produit en poudre ou en grains; L, produit en cours de fusion; M, produit fondu; N, coulée de produit fondu; O, bac de coulée contenant de l'eau; P, produit coulé et « étonné ».

les chalumeaux sont reliés chacun à une des polarités d'un générateur principal de courant continu ou alternatif de 120 kW.

Au moment où les gaz chauds et ionisés issus du plasma axial viennent au contact du plasma formé par le chalumeau latéral, on ferme le circuit

électrique desservi par le générateur principal (*fig.* 2). Dans ces conditions on obtient un jet de plasma axial de grande longueur (500 mm) et de forte puissance (environ 100 kW), ce qui entraîne la fusion rapide du produit centrifugé qui entoure ce plasma. La plus grande partie de l'énergie électrique étant dissipée dans la cavité formée à l'intérieur du produit, les rendements électriques sont très élevés. On note en particulier que le produit porté à haute température ne perd que très peu d'énergie par rayonnement, les orifices d'entrée et de sortie du plasma n'ayant qu'un faible diamètre.

Il est facile de procéder à la coulée du produit fondu en inclinant le four au moyen du dispositif prévu à cet effet. Dans ces conditions le produit réfractaire fondu s'écoule à travers l'orifice du four (*fig.* 1 et 3).

L'amorçage de la colonne de plasma principal s'effectue instantanément lorsque la tension appliquée entre les chalumeaux est suffisante (600 V généralement). Une fois que l'ensemble est en marche il est possible d'interrompre les alimentations électriques propres des chalumeaux et plus spécialement du chalumeau axial.

A titre d'épreuve on a procédé à la fusion de zircone mélangée à 5 % de chaux de façon à obtenir un produit « stabilisé » exempt de transformations cristallines nuisibles aux céramiques susceptibles d'être préparées à partir de ce produit. La coulée dans l'eau du produit fondu précédent donne des globules ou des bâtonnets creux de zircone très friables, susceptibles d'être facilement broyées finement. Les grains de 1 à quelques microns obtenus sont bien cristallisés et sont propres à la confection de pièces céramiques ne présentant pas de retrait important à la cuisson.

Il est ainsi possible de fondre en quelques minutes une dizaine de kilogrammes de zircone, la masse totale de produit en poudre engagé dans l'opération étant d'environ 25 kg. La vitesse de fusion, maximale en début d'opération, atteint 1 kg/kWh. Toutefois le rendement, obtenu dans nos premiers essais, est moins élevé si l'on considère la masse de produit coulé (1 kg par 3 à 4 kWh). Cette dernière valeur est loin de représenter un maximum, en effet il sera possible de progresser beaucoup, d'une part en procédant à une alimentation continue du four en produit à traiter et, d'autre part, en augmentant les dimensions de la cuve et en particulier sa longueur.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) M. Foëx et R. Delmas, *Comptes rendus* 265, série C, 1967, p. 9.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires*
du Centre National de la Recherche Scientifique,
B. P. n° 5, 66-*Odeillo*,
Pyrénées-Orientales
et *Centre d'Études Nucléaires de Saclay*,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne*.)

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Synthèse et spectres de vibration du diméthylsulfure* $(CD_3)_2S$. Note (*) de M. **Michel Tranquille**, Mmes **Monique Fouassier**, **Marie-France Lautie-Mouneyrac**, M. **Pierre Dizabo** et Mlle **Marie-Thérèse Forel**, présentée par M. Jean Lecomte.

La synthèse du diméthylsulfure $(CD_3)_2S$ a été réalisée par dismutation du diméthylsulfoxyde-d_6. Les spectres de vibration ont été enregistrés, la plupart des vibrations fondamentales ont été situées et interprétées. Les moments d'inertie principaux ont été calculés.

Afin de déterminer le champ de force du diméthylsulfure, nous avons synthétisé la molécule $(CD_3)_2S$ et analysé son spectre de vibration qui, à notre connaissance, n'a jamais été publié.

1. Synthèse. — La réaction de type Sandmeyer



$$CD_3SNa + CD_3Br \rightarrow (CD_3)_2S + NaBr$$

ne peut être utilisée, car elle conduit à un produit insuffisamment pur [1].

Le passage direct du bis (trideutériométhyl) sulfoxyde au bis (trideutériométhyl) sulfure peut être réalisé par l'un des trois procédés suivants :

1° Réduction à l'aide d'un mélange de triphénylphosphine et de tétrachlorure de carbone [2]. Nous avons rejeté ce processus, la grande quantité de solvant nécessaire à la réaction rendant difficile la séparation du diméthylsulfure.

2° Réduction par l'acide hypophosphoreux catalysé par un diséléniure d'éthylamine N-substitué [3]. Cette réaction donne un bon rendement chimique mais la préparation du catalyseur est difficile et il y a des risques d'échange hydrogène-deutérium en milieu très acide.

3° Dismutation du diméthylsulfoxyde [4]. Cette réaction catalysée par du bromure d'ammonium, conduit à un mélange d'acide méthylsulfonique et de diméthylsulfure faciles à séparer. Nous avons utilisé cette dernière méthode.

Procédé expérimental. — 10 cm³ de $(CD_3)_2SO$ et 100 mg de NH_4Br sont chauffés à reflux à 175°C pendant 5 h. Les vapeurs sont ensuite condensées et recueillies à 0°C. Le produit obtenu qui est constitué de diméthylsulfure, d'eau et de quelques traces d'un solide blanc est distillé deux fois sous vide. Le rendement en diméthylsulfure est de 45 %.

2. Analyse des spectres de vibration. — La molécule $(CD_3)_2S$ appartient au groupe de symétrie C_{2v}; les 21 modes de vibration se répartissent de la manière suivante : 7 A_1, 6 B_1, 4 B_2 et 4 A_2, les quatre derniers étant inactifs en infrarouge. Les modes A_1 doivent donner lieu à des raies de diffusion polarisées et à des structures de vibration-rotation de type B,

TABLEAU.

Nombres d'ondes et attributions des spectres de vibration de $(CD_3)_2S$.

Raman.		Infrarouge.						Attributions.	
Liquide.	ρ.	Solide (80°K).	Liquide (300°K.)	ε.	Solution (*).	Gaz.	Vibration-rotation.	Espèce.	—
2238	0,76	2240 2232	2237	ép	2240	2253 R 2247 Q ~2239 P	A + B	A_1 et B_1	$\nu'_s(CD_3)$
2228	–	2224	2227	17	2228	~2239 R 2230** Q ~2220 P	C	B_2	$\nu_a(CD_3)$
2153	≦0,15	2148			2155				
2126	0,11	2124	2127	40	2128	2147 R 2137 Q 2127 P	A + B	A_1 et B_1	$\nu_s(CD_3)$
2085	≦0,15	2083	2087	3	2085	2094			
2070	–	2063	2074	3	2072	2079			
2034	≦0,2				2036				
			2004	4	2005				
1997	0,23		1998	ep					
1047	–	1057 1041	1045 (large)	29	1044	1063* R 1053* Q	A ou A + B	B_1 ou A_1 et B_1	$\delta'_s(CD_3)$
1037	–	1036			1040	1049 Q 1043* P	C	B_2	$\delta_a(CD_3)$
1021	0,16	1023	1021 ép	0,6				A_1	$\delta_s(CD_3)$
		1000	1004	7	1003	1023 R 1012 Q 1002 P	A	B_1	$\delta_s(CD_3)$
860 f	–	882 865	878 862	$<0,5$ $<0,5$					
823	0,28	845 830	823	8	821	831 R 815 P	B	A_1	$r_{\parallel}(CD_3)$
~735 f	–	798 752	743	5	739	~759 R 743** Q ~728 P	C	B_2	$r_{\perp}(CD_3)$
706	0,85	715 703	707	$<0,5$				B_1	$\nu_a(CSC)$
637	0,12	638	638	8	638	647 R 632 P	B	A_1	$\nu_s(CSC)$
242	0,73	»	»		»	»		A_1	$\delta(CSC)$

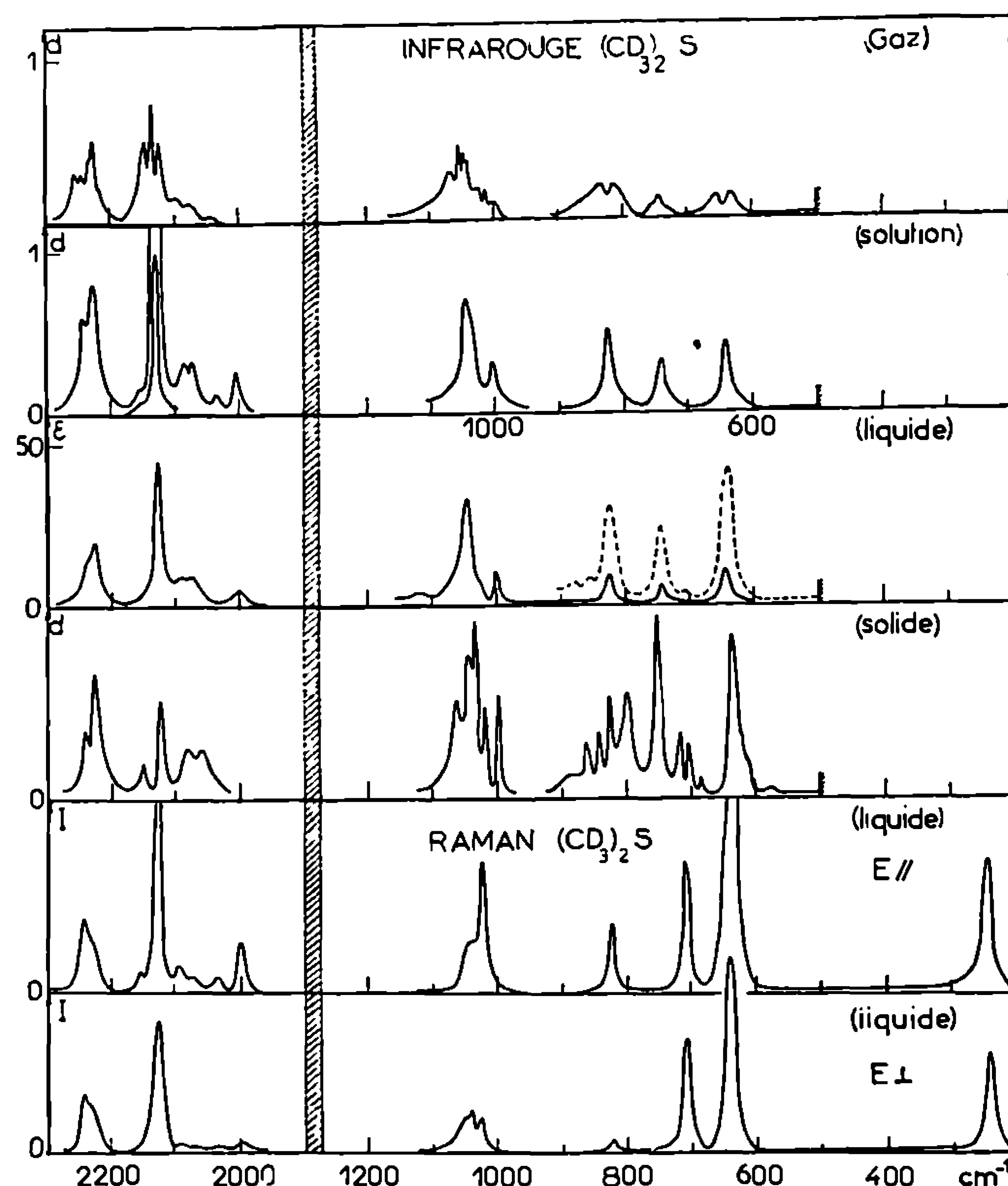
Toutes les valeurs sont exprimées en cm^{-1}.
ε, coefficient d'extinction molaire ($l.mole^{-1}/cm^{-1}$);
–, raie dont le facteur de dépolarisation ne peut pas être mesuré avec précision;
*, solution dans CCl_4 au-dessus de 1100 cm^{-1}, dans CS_2 au-dessous;
**, branche Q multiple;
», région non observée en raison de la très faible quantité de produit;
{, éclatement par effet de cristal;
f, raies très faibles obtenues en modifiant les conditions expérimentales.

les modes B_1 et B_2 à des structures de types A et C respectivement. Nous avons calculé les moments principaux d'inertie à partir des paramètres géométriques déterminés par micro-ondes pour $(CH_3)_2S$ et CH_3SCD_3 [5]

$$I_A = 36,96, \quad I_B = 86,69, \quad I_C = 110,97 \text{ UM Å}^2.$$

Les abaques de Badger et Zumwalt ([6]) conduisent à des écarts $\Delta\nu(P - R)$ respectivement égaux à 20, 15 et 18 cm^{-1} pour les bandes de type A, B et C.

Nous décrirons les modes de vibration en termes de vibrations de groupe par analogie avec les résultats obtenus pour les molécules $(CH_3)_2S$ et CH_3SCD_3 ([1]). Les spectres obtenus sont reportés sur la figure. Le tableau résume les nombres d'ondes observés et les attributions.



Spectres de vibration de la molécule $(CD_3)_2S$.

ε, coefficient d'extinction molaire ($l.mole^{-1}/cm^{-1}$); *d*, densité optique; I, intensité diffusée.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre à réseaux P.E. 521, les fenêtres des cuves utilisées étaient en KBr.

Le spectre de diffusion a été obtenu à l'aide d'un spectromètre à réseaux « Coderg » PH_1. La raie excitatrice était produite par un laser à gaz He-Ne. Puissance 85 mW, $\lambda_0 = 6\,328{,}17$ Å.

Le spectre de diffusion présente quatre raies fortement polarisées à 2126, 1021, 823 et 637 cm^{-1} provenant de modes d'espèce A_1. Les absorptions correspondant aux deux dernières ont une structure de vibration-rotation de type B. Nous attribuons ces fréquences respectivement à $\nu_s(CD_3)$, $\delta_s(CD_3)$, $r_\perp(CD_3)$ et $\nu_s(CSC)$.

L'absorption de type A située à 1012 cm^{-1} provient d'un mouvement de symétrie B_1, nous l'assignons à $\delta_s(CD_3)$.

Les bandes infrarouges à 2 230, 1 049 et 743 cm^{-1} sont de type C, nous les faisons correspondre respectivement à $\nu_a(CD_3)$, $\delta_a(CD_3)$ et $r_\perp(CD_3)$ d'espèces B_2. Les massifs à 2 230 et 743 cm^{-1} possèdent une branche Q multiple analogue à celle observée pour $(CH_3)_2S$ ([1]).

Les absorptions infrarouges à 2 247 et 2 137 cm^{-1} apparaissent comme des bandes hybrides A + B, ce qui montre que les modes A_1 et B_1 des vibrations $\nu'(CD_3)$ et $\nu_s(CD_3)$ ont des fréquences très proches. Les deux mouvements $\delta'_s(CD_3)\,A_1$ et B_1 n'ont pas été situés. Le massif centré à 1 053 cm^{-1} présente une bande qui paraît être de type A, nous l'attribuons à $\delta'_s(CD_3)\,B_1$; il est cependant possible qu'elle masque une bande de type B provenant de $\delta'_s(CD_3)\,A_1$.

La raie Raman intense à 706 cm^{-1} apparaît dépolarisée. Par comparaison avec $(CH_3)_2S$ nous l'assignons à $\nu_a(CSC)\,B_1$. Celle observée à 242 cm^{-1}, peu polarisée doit correspondre à $\delta(CSC)\,A_1$ qui est attendue dans ce domaine de fréquences.

Les vibrations de torsion des groupes CD_3 et les modes d'espèce A_2 n'ont pu être mis en évidence.

Produit de Teller-Redlich. — Nous avons appliqué la règle des produits de Teller-Redlich aux espèces de symétrie A_1 et B_1 pour $(CH_3)_2S/(CD_3)_2S$ et à l'espèce A' pour $(CH_3)_2S/CH_3SCD_3$ et $CH_3SCD_3/(CD_3)_2S$. L'accord entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est bon pour l'espèce A_1. Dans les deux autres cas, le calcul ne peut être effectué que si l'on évalue la position du mouvement $r_\parallel(CD_3)\,B_1$. On est alors conduit à situer cette vibration vers 660 cm^{-1}.

(*) Séance du 9 mars 1970.

([1]) J. P. Perchard, M. T. Forel et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 645.
([2]) J. P. A. Castrillon et H. Harry Szmant, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1338.
([3]) W. H. H. Gunther, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1202.
([4]) G. William Tollan, Chevron Research Co, Brevet US 3.428.671, 1969 (*C. A.*, 70, 1969, p. 77316 *k*).
([5]) L. Pierce et M. Hayashi, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 479.
([6]) R. M. Badger et L. R. Zumwalt, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 711.

(*Laboratoire de Recherches de Spectrochimie moléculaire, Faculté des Sciences,* 8, *rue Cuvier,* 75-*Paris*, 5e.)
et *Laboratoire de Spectroscopie moléculaire, Faculté des Sciences de Bordeaux,* 351, *cours de la Libération,* 33-*Talence, Gironde.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des zones de durcissement du niobium liées aux interstitiels, par variation de la concentration en oxygène et de la vitesse de déformation en traction.* Note (*) de M. **Philippe Mazot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais de traction effectués sous vide entre 20 et 1000°C ont montré l'existence de pics de durcissement successifs du niobium, en fonction de la température. L'étude de l'influence de la vitesse de déformation et de la concentration en oxygène du métal a permis de déterminer les différents facteurs intervenant sur l'intensité de ces pics, d'interpréter leurs déplacements en température, et de les caractériser par rapport aux différents interstitiels présents.

Une étude générale du comportement plastique en traction du niobium entre 20 et 1000°C [1] et la forme des courbes d'évolution de la consolidation en fonction de la température T conduisent à une expression de la contrainte $\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$ de la forme

$$(1) \qquad \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T) = \sigma_0(T)\,[1 + f(\varepsilon, \dot{\varepsilon})] + \Delta\sigma_i(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T);$$

$\sigma_0(T)$ représente le terme de limite élastique — extrapolée dans le cas

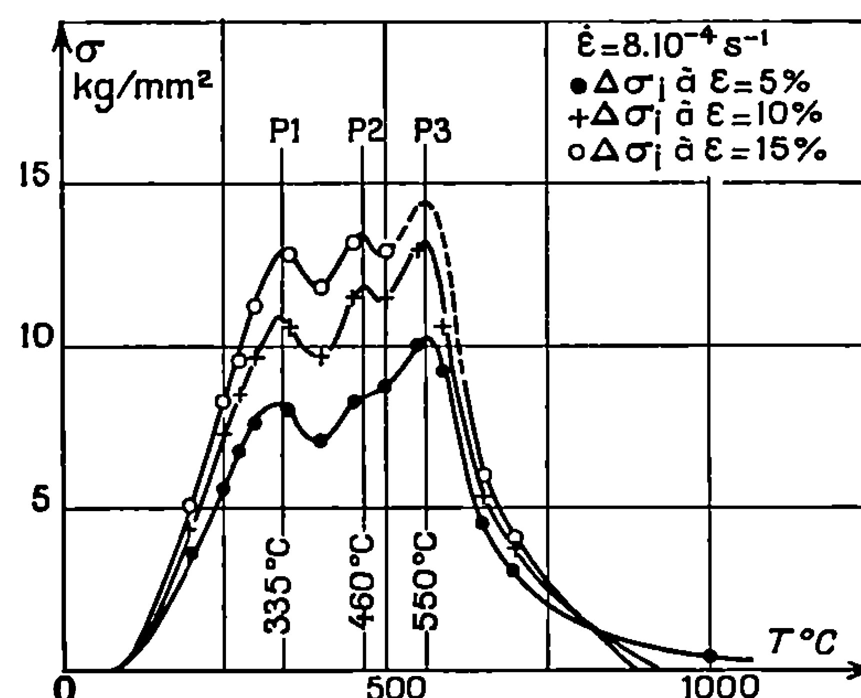


Fig. 1. — Évolution de $\Delta\sigma_i$ en fonction de T à ε et $\dot{\varepsilon}$ fixé.

d'un palier de traction — qui ne dépend pas de $\dot{\varepsilon}$, et décroît régulièrement en fonction de T;

$\sigma_0(T) f(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ est un terme de consolidation caractéristique de tout le domaine de température exploré;

$\Delta\sigma_i(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$ correspond aux effets de durcissement qui apparaissent seulement dans certains domaines limités de température.

L'étude détaillée du terme $\Delta\sigma_i$ en fonction de T (*fig.* 1) met en évidence trois pics de durcissement successifs P 1, P 2 et P 3 dont les maximums se situent respectivement à 335, 460 et 550°C pour $\dot{\varepsilon} = 8.10^{-4}\,s^{-1}$. Cette

même figure montre d'autre part qu'à T et $\dot{\varepsilon}$ fixés $\Delta\sigma_i$ est une fonction croissante de ε.

Influence du taux d'oxygène. — Si on charge progressivement le métal en oxygène on observe (*fig.* 2) :

— que l'on obtient toujours ces trois pics, situés aux mêmes températures pour une même vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$;

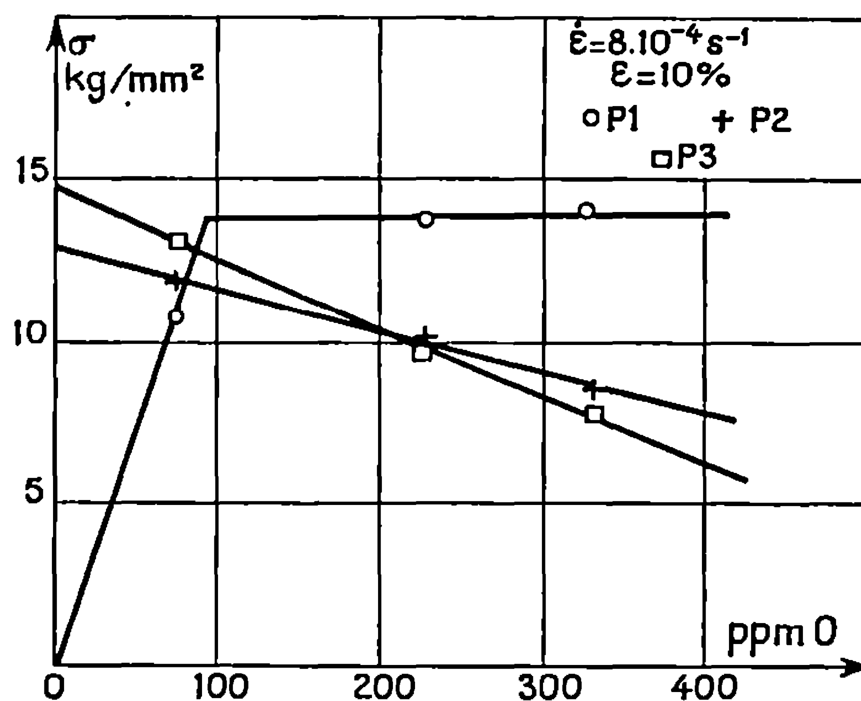


Fig. 2. — Évolution des maximums des pics P 1, P 2, P 3 en fonction du taux d'oxygène dissous.

— que la hauteur de P 1 est une fonction rapidement croissante du taux d'oxygène jusqu'à une limite de l'ordre de 100.10^{-6} et qu'elle reste constante au-delà;

— que les hauteurs de P 2 et P 3 diminuent légèrement lorsque le taux d'oxygène augmente.

Influence de la vitesse de déformation. — Lorsque l'on fait varier $\dot{\varepsilon}$ (*fig.* 3) les caractéristiques de ces pics évoluent dans les conditions suivantes :

— on retrouve à toutes les vitesses une décomposition en trois pics, sauf à la vitesse la plus élevée pour laquelle on observe deux pics supplémentaires; dans ce dernier cas on peut considérer que par continuité les pics P 1, P 2 et P 3 sont ceux dont les maximums sont situés respectivement à 435, 575 et 640°C;

— la hauteur des pics est une fonction décroissante de $\dot{\varepsilon}$;

— les sommets des pics se déplacent vers les températures croissantes lorsque $\dot{\varepsilon}$ augmente.

Discussion. — Ces observations confirment en la précisant l'hypothèse couramment admise selon laquelle ces effets de durcissement localisés en température sont liés aux interactions dislocations-interstitiels.

Elles montrent en premier lieu, que trois facteurs influent principalement sur l'intensité du durcissement :

— le nombre d'atomes en solution solide d'insertion;

— le nombre de dislocations en mouvement (influence de ε);

— la vitesse de déplacement des dislocations (influence de $\dot{\varepsilon}$).

D'autre part, ces interactions étant simultanément responsables de l'apparition du phénomène Portevin-Le Chatelier et des pics de durcis-

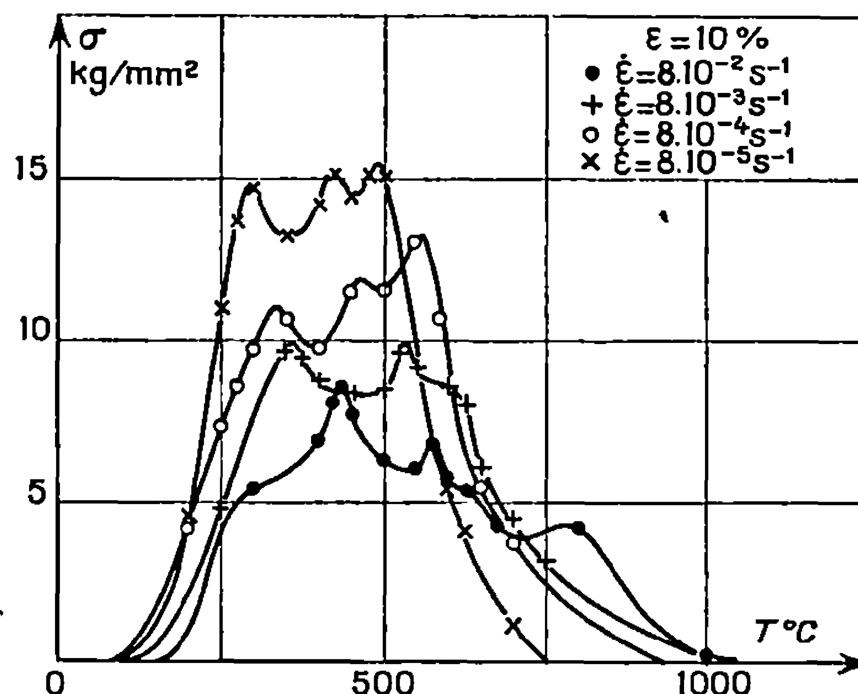


Fig. 3. — Courbes $\Delta\tau_i$ (T) pour diverses valeurs de $\dot{\varepsilon}$.

sement la plupart des auteurs [(2), (3), (4)] considèrent que le déplacement en température des pics à $\dot{\varepsilon}$ variable s'explique par la relation

(2) $$\dot{\varepsilon} = 10^9 \mathrm{D}$$ [(5), (6)],

où D est le coefficient de diffusion à la température du maximum du pic de l'interstitiel supposé agissant.

La figure 4 fait apparaître un écart assez important entre les températures théoriques déduites de la relation (2) et les résultats expérimentaux. Cet écart peut s'expliquer de la façon suivante : la relation (2) suppose implicitement une relation de proportionnalité entre $\dot{\varepsilon}$ et la vitesse moyenne v des dislocations; cependant en toute rigueur cette dernière hypothèse n'est valable que si la densité de dislocations mobiles ρ reste indépendante de $\dot{\varepsilon}$ à ε fixé. Nous expliquons alors nos résultats en considérant que ρ est fonction de $\dot{\varepsilon}$, ce qui modifie la relation entre v et $\dot{\varepsilon}$, donc la relation (2); le sens et la valeur des écarts observés indiquent alors une augmentation de ρ raisonnable lorsque $\dot{\varepsilon}$ croît.

L'influence de la concentration en oxygène permet d'affirmer que le premier pic P 1 est bien dû à cet élément; l'interprétation est plus déli-

cate pour P 2 et P 3. Cependant, compte tenu des positions respectives des différentes courbes de la figure 4, de ce que, à $\dot{\varepsilon}$ fixé, ν doit être pour un même mécanisme d'activation thermique une fonction continuement

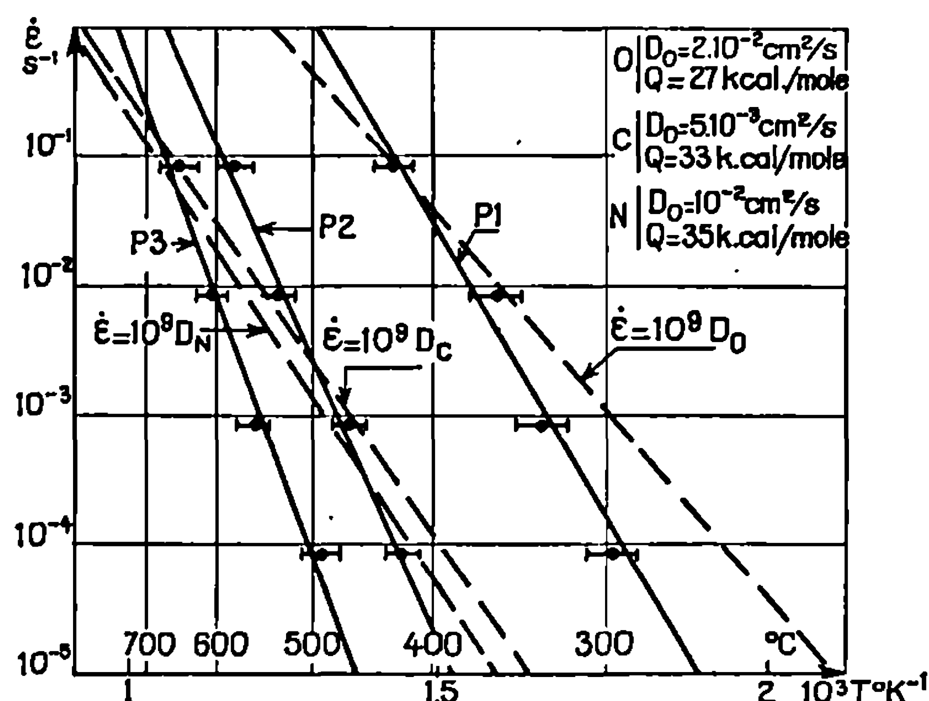


Fig. 4. — Comparaison des résultats expérimentaux avec la relation $\dot{\varepsilon} = 10^9 D$.

croissante de T, et des valeurs très proches des coefficients de diffusion de C et N dans ce domaine de température, on peut admettre que l'influence de ces deux éléments correspond au seul pic P 3.

Thèse Dr. ès Sc. Phys., Poitiers, 1970, n° C. N. R. S. : AO-3624.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) P. Mazot, Communication aux *Journées Niobium*, 20-21 octobre 1969 (à paraître).
(2) B. F. Dyson, R. B. Jones et W. J. Mc G. Tegart, *J. Inst. Met.*, 87, n° 10, 1959, p. 340.
(3) E. T. Wessel, L. L. France et R. T. Begley, *Met. Soc. A. I. M .E. Conf.*, 10, Columbium Metallurgy, 1960, p. 459.
(4) A. L. Mincher et W. F. Sheely, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 221, n° 2, 1961, p. 19.
(5) A. H. Cottrell, *Phil. Mag.*, 94, 1953, p. 829.
(6) J. Friedel, *Les Dislocations*, Gauthier-Villars, Paris, 1956, p. 269.

(*Laboratoire de Mécanique et Physique des Matériaux, E. N. S. M. A., 86-Poitiers, Vienne, E. R. A.-C. N. R. S., n° 123.*)

MÉTALLURGIE. — *Initiation des piqûres sur les aciers inoxydables austénitiques au chrome et au nickel, du type* 18/10, *en solution de chlorure de sodium.* Note (*) de MM. **Gerhard H. Wagner, André Desestret, Henri Coriou, Lucien Grall**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que l'initiation des piqûres, dans des solutions de chlorure de sodium, sur des aciers inoxydables Cr 18 %, Ni 10 % et Cr 17 %, Ni 13 %, Mo 2 à 3 %, à l'état hypertrempé, est liée à la présence dans l'acier d'inclusions non métalliques. Tous les types d'inclusions peuvent servir de sites d'initiation.

Si la propagation de la piqûre a fait l'objet de recherches approfondies, il n'en est pas de même pour le stade initial du phénomène. On invoque dans ce cas, en général, une chimisorption de l'ion chlore, éventuellement facilitée par des défauts de la couche passive : le déplacement de l'oxygène par les ions chlore détériorerait localement la passivité et permettrait ainsi l'initiation d'une corrosion localisée. On a donc étudié les facteurs métallographiques liés à l'apparition des piqûres sur des aciers inoxydables austénitiques au chrome et au nickel, avec et sans addition de molybdène. M. G. Fontana ([1]) et N. A. Tiner ([2]) ont observé la formation de piqûres sur des inclusions de sulfure de manganèse dans des aciers martensitiques; S. Steinemann ([3]), a, en outre, signalé une corrélation entre la présence de sulfures et l'apparition de piqûres dans le cas d'un acier du type Cr 17 %, Ni 13 %, Mo 2 à 3 %. Ceci a été confirmé récemment pour un acier de composition Cr 18 %, Ni 10 % par M. Smialowski et coll. ([4]); A. Szumer et coll. ([5]), opérant sur des monocristaux d'alliages fer-chrome à 16 % de chrome, avaient auparavant déterminé l'origine de piqûres sur des inclusions de chromite. Pour étudier l'initiation des piqûres et l'influence des inclusions, on a repris la méthode de W. Schwenk et coll [([6]), ([7])] consistant à déclencher et à repérer la formation de piqûres par le ferricyanure, composé oxydant, indicateur coloré spécifique du fer bivalent. On a ainsi utilisé une solution molaire de chlorure de sodium contenant 1 $g.l^{-1}$ de ferricyanure de potassium, à température ambiante. Toutefois, dans le cas des aciers avec molybdène, afin de réduire le temps d'incubation, on a adopté une solution deux fois molaire et à 10 $g.l^{-1}$ de ferricyanure.

Les échantillons ont été prélevés dans des barres ou des tôles traitées à 1150°C et trempées à l'eau. Le tableau définit les différents alliages. Le métal provenait d'élaborations dans des fours électriques à arc ou à haute fréquence, à l'air ou sous vide, certaines coulées étant ensuite refondues sous laitier électroconducteur. On a ainsi obtenu des inclusions pouvant se distinguer selon les critères suivants : nature (sulfures, oxydes, silicates, composites), taille (de quelques fractions de micron à quelques dizaines de micron), répartition et fréquence. Des échantillons, de dimensions approximatives 7×7×3 mm, polis mécaniquement sur toutes les faces

à la pâte diamantée (0,25 μ), sont placés dans la solution chlorurée et observés au grossissement 110. L'apparition de colorations bleues localisées révèle la formation de piqûres. Les échantillons sont alors retirés de la solution, rincés à l'eau puis à l'alcool et séchés. On repère les piqûres sous la loupe par un tracé entourant les taches bleues, puis on les photographie (*fig.* 1). Après avoir essuyé les produits de corrosion, on peut, à l'aide du repère, retrouver facilement l'endroit exact des piqûres; l'échantillon est ensuite de nouveau photographié (*fig.* 2). Cette manière d'opérer permet

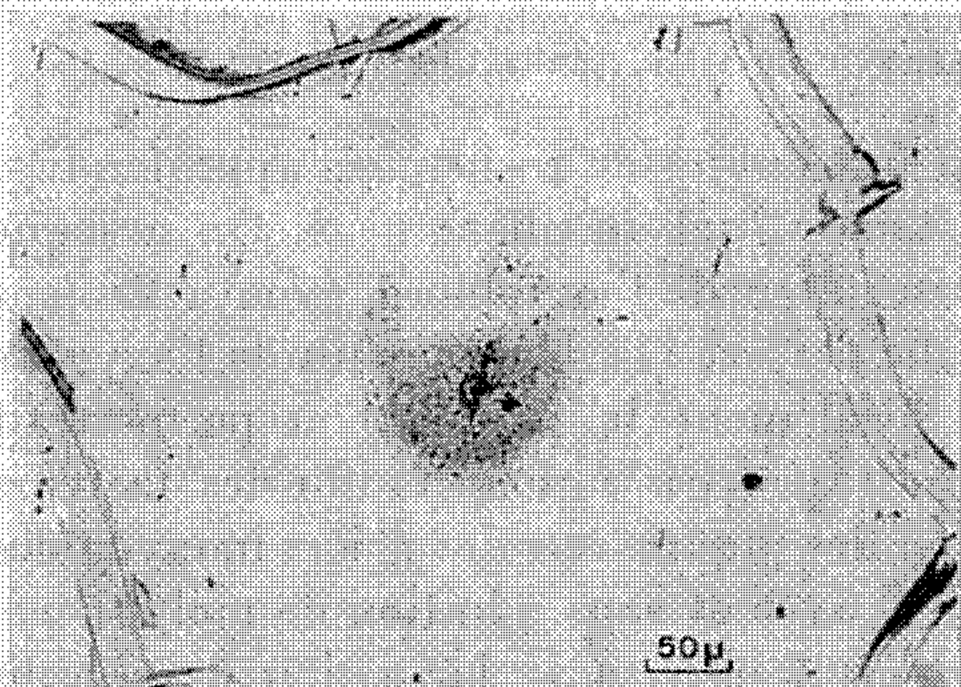


Fig. 1.

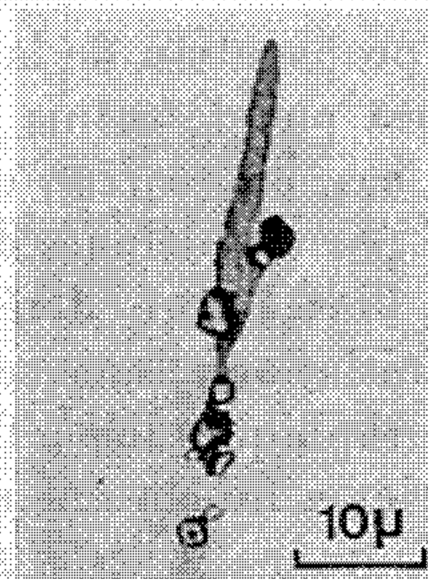


Fig. 2.

Fig. 1. — Piqûres repérées par tracé avant essuyage des produits de corrosion. (G × 130).

Fig. 2. — Même plage que pour la figure 1 après essuyage des produits de corrosion. (Dans ce cas des piqûres se sont formées au voisinage immédiat d'une inclusion de chromite.) (G × 1000).

l'analyse locale ultérieure à l'aide d'une microsonde électronique. Pour de faibles durées d'attaque, toutes les piqûres examinées (environ 500) étaient liées à des inclusions, sans aucune exception. Dans certains cas, douteux pour l'examen au microscope optique, on a décelé la présence de très fines inclusions grâce à la microsonde électronique. Dans le cas de durées d'attaque plus longues, conduisant à la formation de piqûres importantes, il n'a plus été possible de retrouver d'inclusions; celles-ci ont dû être déchaussées par la corrosion ou par l'essuyage des produits de corrosion. Dans les différents échantillons, tous les types d'inclusions observées peuvent constituer des sites d'initiation de l'attaque : la probabilité pour qu'un type d'inclusion déterminé soit à l'origine de piqûres paraît être surtout en relation avec sa fréquence dans le métal. Toutefois, il semble que la taille de l'inclusion, indépendamment de sa nature chimique, conduise également à une plus grande probabilité de l'initiation des piqûres. On a trouvé des piqûres qui, selon les élaborations, avaient pris naissance sur des inclusions classées ci-après, pour chaque échantillon, par ordre de fréquence décroissante (simultanément de la présence des inclusions et de l'apparition des piqûres).

Aciers du type Cr 18 %, Ni 10 % :

— Échantillons A : chromite, sulfure de manganèse, inclusions biphasées chromite-sulfure de manganèse.

— Échantillon B : sulfure de manganèse et inclusions biphasées alumine-sulfure de manganèse, alumine et silice.

— Échantillon C : inclusions biphasées silice-alumine, inclusions biphasées chromite-oxyde de manganèse.

Aciers du type Cr 17 %, Ni 13 %, Mo 2 à 3 % :

— Échantillon D : sulfure et carbonitrure de titane, alumine.

— Échantillon E : sulfures de manganèse et de chrome, inclusions biphasées alumine-sulfure de manganèse avec des traces de silice, silico-aluminate de calcium et de manganèse-sulfure de manganèse.

— Échantillon F : alumine, inclusions biphasées alumine-oxyde de manganèse, inclusions plus complexes composées de silice, de chrome et d'oxyde de manganèse.

— Échantillon G : alumine uniquement.

Parmi ces inclusions, certaines sont friables, d'autres plastiques lors des transformations à chaud. Selon les échantillons, elles présentent des angles arrondis ou aigus; elles peuvent être compactes ou fragmentées et déchirées. Afin de vérifier le rôle des inclusions, nous avons éliminé le plus possible, dans certains échantillons, les oxydes et les sulfures par un chauffage

TABLEAU.

Définition des aciers expérimentés.
(Compositions exprimées en pour-cent en poids.)

Réf.	Mode d'élaboration.	Ni.	Cr.	Mo.	Ti.	Mn.	Si.	C.	N.	O.	S.	P.
A.	Arc..........	12,7	18,6	–	–	1,4	0,5	0,033	0,027	0,017	0,017	0,028
B.	Arc+ESR...	12,5	18,6	–	–	1,4	0,4	0,032	0,027	0,003	0,007	0,028
C.	HF sous vide.	13,5	16,9	–	–	0,9	0,5	0,014	0,012	0,009	0,011	0,008
D.	Arc..........	13,7	16,6	2,2	0,5	1,5	0,5	0,054	0,018	0,005	0,027	0,030
E.	Arc..........	13,5	16,5	2,6	–	1,7	0,7	0,018	–	–	0,020	0,025
F.	Arc..........	13,8	17,4	2,9	–	0,7	0,5	0,020	–	–	0,013	0,014
G.	Arc+ESR...	13,5	18,1	2,8	–	1,5	0,5	0,020	0,035	0,003	0,004	0,015

ESR : refusion sous laitier électroconducteur;
HF : fusion dans un four à haute fréquence.

sous atmosphère d'hydrogène purifié, puis sous vide, à 1250°C, pendant une dizaine d'heures. La teneur en inclusions des couches superficielles du métal s'est ainsi trouvée très fortement abaissée; on a corrélativement observé une importante diminution de la sensibilité à l'initiation des piqûres. Pour interpréter ces observations, on doit envisager des hypothèses ne faisant pas intervenir la nature chimique des inclusions. Dans ces conditions, il apparaît nécessaire de considérer des processus liés à la discontinuité physique existant entre l'inclusion et la matrice métallique ainsi

que les défauts causés dans la couche passive, pouvant conduire à une dissolution locale accélérée. Par exemple, il est vraisemblable qu'il se produise, lors des opérations de transformation (laminage par exemple), des décollements ou des fissures dues aux différences de propriétés des phases en contact. On peut en conséquence faire intervenir un effet de crevasse avec, en particulier, une diminution locale du pH et de la teneur en oxydant; les propriétés très particulières d'un ion (faible rayon ionique, mobilité, chimisorption) qui caractérisent par exemple l'ion chlore interviendraient alors pour déclencher la corrosion localisée. Ces processus pourraient aussi être favorisés par le champ de contraintes existant autour de certaines inclusions. Ainsi, les considérations d'ordre galvanique préconisées par certains auteurs ([3]) ne suffisent pas à expliquer tous les cas d'initiation. Toutefois, il est bien évident que la nature de l'inclusion peut intervenir au cours du mécanisme de propagation des piqûres.

(*) Séance du 2 mars 1970.

([1]) M. G. FONTANA, W. A. D. C., Tech. 1956, p. 56-242.
([2]) N. A. TINER et C. V. GILPIN, Astropower Lab. Douglas Aircr. Comm. N. A. C. E. Conf., 18-22 avril 1966.
([3]) S. STEINEMANN, *Rev. Met.*, octobre 1968, p. 651-658.
([4]) M. SMIALOWSKI, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, M. RYCHCIK et A. SZUMER, *Corr. Sc.*, 9, 1969, p. 123-125.
([5]) A. SZUMER, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA et M. JANIK-CZACHOR. *Corr. Se.*, 8, 1968, p. 827-831.
([6]) H. STOFFELS et W. SCHWENK, *Werkst. u. Korr.*, 12, n° 8, 1961, p. 493-500.
([7]) G. HERBSLEB et W. SCHWENK, *Werkst. u. Korr.*, 18, n° 8, 1967, p. 685-694.

(G. H. W. et A. D. :
Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire, Centre de Recherches, 42-Unieux, Loire;

H. C. et L. G. :
Commissariat à l'Énergie Atomique, Service d'Étude de la Corrosion et d'Électrochimie, Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, 92-Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.)

MÉTALLURGIE. — *Au sujet de la Note précédente* [1] *concernant l'initiation des piqûres d'attaque sur les aciers inoxydables.* Note (*) de M. **Georges Chaudron**, Membre de l'Académie.

Ce travail qui a été réalisé conjointement par les collaborateurs de M. J. Hochmann de la Compagnie des Aciéries et Forges de la Loire et par le Service de corrosion du Commissariat à l'Énergie Atomique, dirigé par M. H. Coriou, apporte des données intéressantes pour la compréhension du phénomène de corrosion par piqûre des aciers inoxydables.

Les auteurs montrent, en effet, qu'il existe une relation étroite entre la présence d'une inclusion et le site de formation initiale d'une attaque; de ce fait, l'absence la plus complète d'inclusions devrait être un facteur très important à considérer. Nous rappellerons des études systématiques qui ont été conduites dans ce sens au laboratoire de Vitry du Centre National de la Recherche Scientifique à l'aide d'alliages inoxydables du type 18/10 de très haute pureté [2].

Les alliages de haute pureté élaborés sous vide et fondus dans des creusets d'alumine ou de zircone présentent encore une corrosion par piqûres dans le chlorure ferrique, toutefois les sites d'amorçage des piqûres sont beaucoup moins nombreux que dans le cas des aciers industriels [3]. D'autre part, des expériences effectuées sur des aciers inoxydables du type 18/14, parfaitement recuits et élaborés avec des métaux très purs et dans un four à plasma [4], c'est-à-dire, sans creuset, ne permettent d'observer, dans une solution de chlorure ferrique, aucune initiation de piqûres.

Ces diverses observations confirment pleinement les conclusions qui ont été présentées dans la Note ci-dessus.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) Note présentée le 2 mars 1970 par MM. G. Wagner, A. Desestret, H. Coriou et L. Grall.

(2) J. Montuelle, *Colloque international sur les nouvelles propriétés physiques, mécaniques et chimiques du fer de haute pureté*, Paris, 1966, Éd. C. N. R. S. 1968, p. 371 et *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, numéro spécial, 1968, p. 371.

(3) M. Cunha Belo, Ph. Berge, J. Montuelle et G. Chaudron, *Corrosion et Anticorrosion*, 12, 1964, p. 297.

(4) B. Rondot, P. Antoniucci, J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 363.

(*Laboratoire de Recherches métallurgiques,*
11, *rue Pierre-et-Marie Curie,*
75-Paris, 5e.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Calcul des liquidus des diagrammes d'équilibre de phases de systèmes ternaires.* Note (*) de MM. **Ibrahim Ansara**, **Pierre Desré** et **Étienne Bonnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les liquidus des systèmes ternaires sont déterminés à partir de la relation de Kohler et des grandeurs thermodynamiques d'excès de mélange des solutions liquides binaires. Application en est faite aux systèmes Cd-Pb-Sb et Cd-Sn-Zn.

Les limites de phases des diagrammes d'état peuvent être calculées à partir des grandeurs thermodynamiques de mélange relatives à la phase liquide; ainsi la température d'équilibre d'une solution ternaire liquide avec une solution solide concentrée en A par exemple s'écrit-elle [1] :

$$(1)\qquad T = \frac{\Delta\overline{H}_{((A))} - \Delta\overline{H}_{\langle\langle A\rangle\rangle} + L_A}{\Delta\overline{S}_{((A))} - \Delta\overline{S}_{\langle\langle A\rangle\rangle} + \dfrac{L_A}{T_A^f}};$$

d'autre part, pour un équilibre entre une solution liquide ternaire avec un composé défini binaire $A\alpha B\beta$, dont la fraction molaire en A est X_A, la température est exprimée par la relation

$$(2)\qquad T = \frac{X_A\,\Delta\overline{H}_{((A))} + (1 - X_A)\,\Delta\overline{H}_{((B))} - \Delta H_{\langle A\alpha B\beta\rangle} + X_A L_A + (1 - X_A)\,L_B}{X_A\,\Delta\overline{S}_{((A))} + (1 - X_A)\,\Delta\overline{S}_{((B))} - \Delta S_{\langle A\alpha B\beta\rangle} + \dfrac{X_A L_A}{T_A^f} + \dfrac{(1 - X_A)\,L_B}{T_B^f}}.$$

Des études précédentes [(2), (3)] ont montré que la relation de Kohler [4] convenait pour décrire les propriétés thermodynamiques des solutions métalliques ternaires. Elle exprime qu'une grandeur intégrale d'excès de mélange Z^{xs} ($Z^{xs} = \Delta H$ ou ΔS^{xs}) pour un système ternaire A-B-C, est reliée à celles des systèmes binaires correspondants par la relation :

$$(3)\qquad Z^{xs} = (y_A + y_B)^2 (Z^{xs}_{AB})_{\frac{y_A}{y_B}} + (y_A + y_C)^2 (Z^{xs}_{AC})_{\frac{y_A}{y_C}} + (y_B + y_C)^2 (Z^{xs}_{BC})_{\frac{y_B}{y_C}},$$

Z^{xs}_{AB}, Z^{xs}_{AC} et Z^{xs}_{BC} sont prises respectivement selon des sections quasi binaires y_A/y_B, y_A/y_C et y_B/y_C, y_A, y_B et y_C représentant les fractions molaires des constituants A, B et C dans la phase liquide ternaire. Les grandeurs partielles $\overline{Z}^{xs}$ des différents constituants se déduisent de la relation (3). L'application de cette équation à la détermination des lacunes de miscibilité dans les systèmes ternaires a d'ailleurs permis d'obtenir des résultats satisfaisants [(5), (6)].

Le calcul des températures d'équilibre, à l'aide de la relation (1), nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques de mélange de la

phase solide. Toutefois, il est rare de disposer des informations expérimentales sur les solutions solides. Cependant, dans certains cas les solubilités solides dans les systèmes binaires correspondants sont faibles laissant supposer que le domaine d'existence de la solution solide ternaire est peu étendue : on est alors fondé à lui appliquer la loi de Raoult, ce qui entraîne $\Delta\overline{H}_{\text{« »}} = 0$ et $\Delta\overline{S}_{\text{« »}} = -R \ln y^s$, y^s étant la fraction molaire

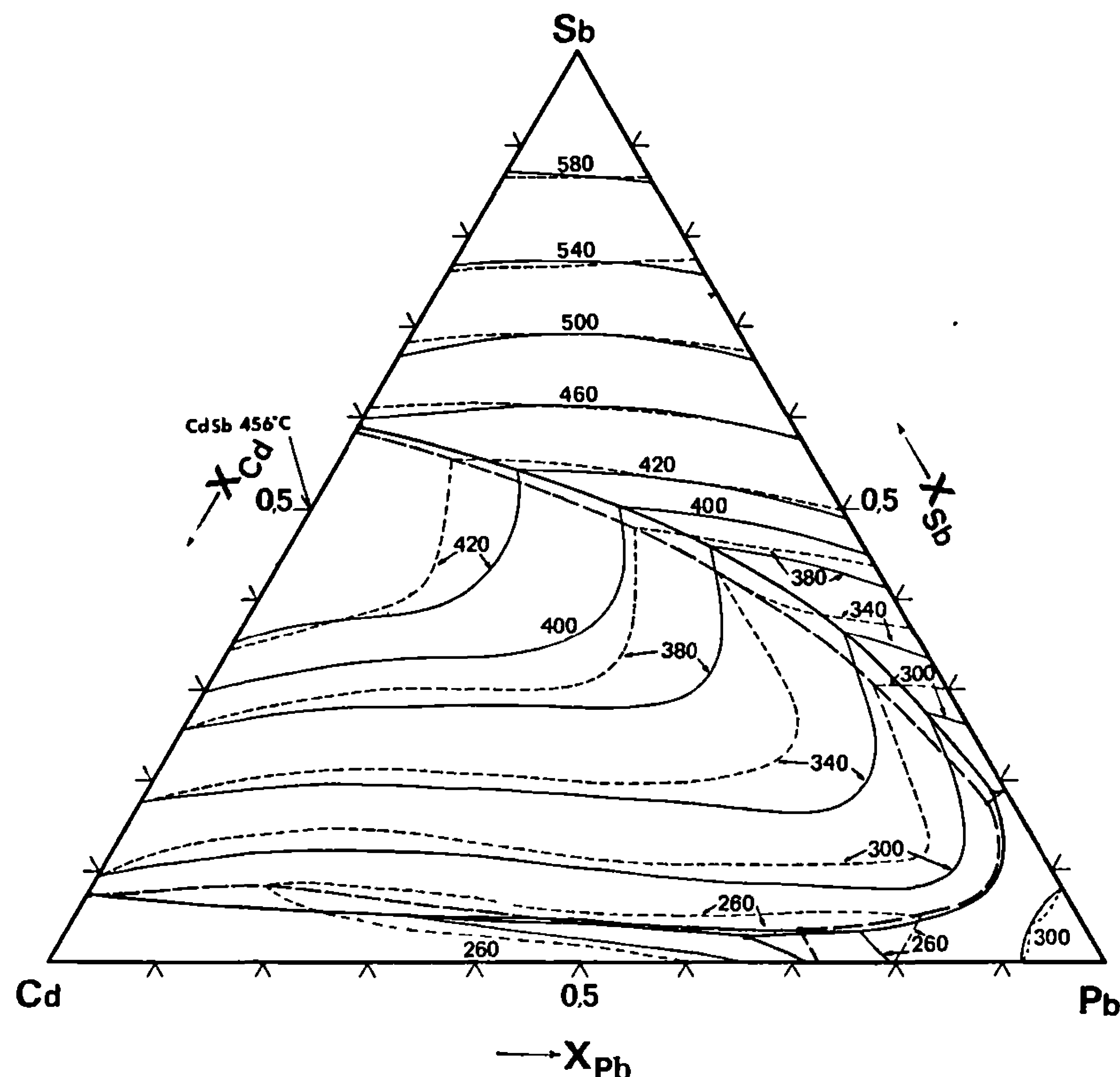


Fig. 1. — Liquidus du système Cd-Pb-Sb.
Abel ([8]) ----; présent travail —— (T en °C).

du solvant. Afin de traduire l'évolution de y^s en fonction de la composition du mélange liquide, nous avons établi une relation empirique telle que, pour le constituant A par exemple :

$$(4) \qquad y_A^s = \alpha + \frac{\beta y_A}{1 - y_B} + \frac{\gamma y_A}{1 - y_C},$$

α, β et γ étant des coefficients indépendants de la température.

Pour $y_B = 0$,

$$(5) \qquad (y_A^s)_{y_B=0} = (x_A^s)_{AC} = \alpha + \gamma + \beta x_{A(AC)} = M + N\, x_{A(AC)};$$

Pour $y_C = 0$,

$$(6) \qquad (y_A^s)_{y_C=0} = (x_A^s)_{AB} = \alpha + \beta + \gamma x_{A(AB)} = M' + N' x_{A(AB)}.$$

D'autre part, lorsque $x_A = 1$,

(7) $$x'_A = 1 \quad \text{et} \quad \alpha + \beta + \gamma = 1.$$

Les relations (5) et (6) expriment tout simplement que dans les systèmes binaires limites AC ou AB, la fraction molaire x'_A du solvant varie linéairement en fonction de la fraction molaire x_A du constituant A dans le

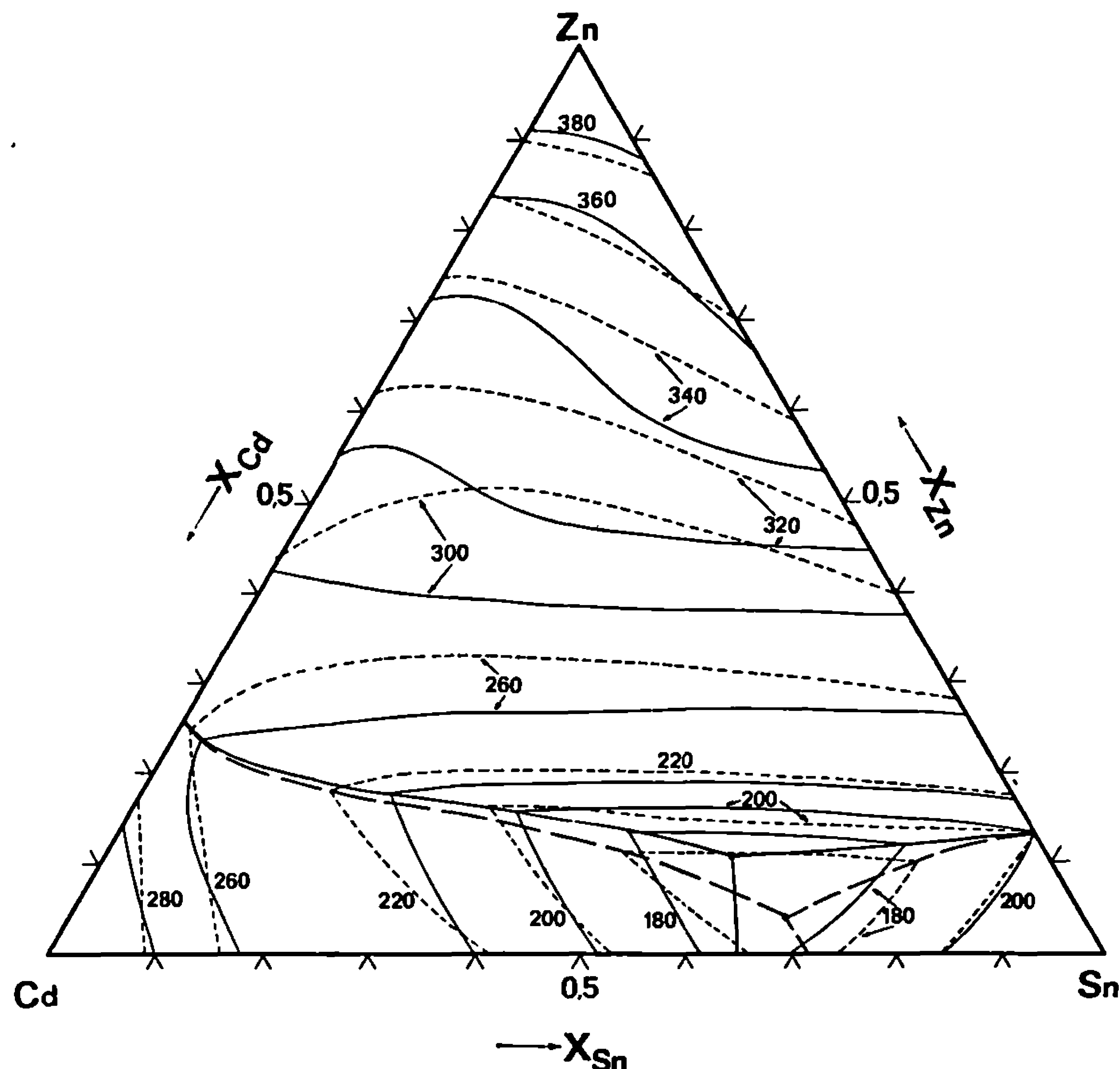


Fig. 2. — Liquidus du système Cd-Sn-Zn.
Lorenz (9) - - - -; présent travail ——— (T en °C).

mélange liquide; on devra vérifier à partir des diagrammes d'équilibre de phases des systèmes binaires composant les systèmes ternaires que cette approximation est licite. Les valeurs de M, N, M' et N' des diagrammes binaires conduisent, après résolution du système d'équations (5), (6) et (7), aux coefficients α, β et γ. Notons que la relation empirique (4) fixe la fraction molaire du constituant A dans la phase solide sans pour autant définir la composition de celle-ci.

Parmi les systèmes ternaires permettant de réunir toutes les données nécessaires à la comparaison des liquidus expérimentaux et calculés selon la méthode proposée, nous avons retenu le système Cd-Pb-Sb. Les grandeurs thermodynamiques de mélange sélectionnées des systèmes binaires correspondants sont cohérentes avec les liquidus des diagrammes de

phases binaires (7). Les coordonnées du liquidus, calculées à l'aide des relations (1) et (2) suivant le type d'équilibre considéré, sont représentées sur la figure 1 qui comporte également le tracé expérimental (8). L'accord est tout particulièrement satisfaisant. Si la sensibilité du calcul permet un tracé convenable des vallées eutectiques, elle est par contre moins bonne pour la localisation des points eutectiques ternaires.

L'intérêt de ce calcul est évident en matière d'estimation. Ainsi, pour le système Cd-Sn-Zn, les données expérimentales présentent certaines incompatibilités : les grandeurs de mélange des systèmes binaires sont cohérentes avec les diagrammes binaires de Hansen (7) alors que le liquidus ternaire déterminé par Lorenz (9) s'appuie sur des liquidus binaires qui sont en désaccord avec les précédents. Procédant à l'estimation des nappes liquidus du système Cd-Sn-Zn à partir des données cohérentes, nous obtenons le tracé de la figure 2. Nous remarquons que l'allure générale du tracé de Lorenz est respectée.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) La symbolique est explicitée dans *Rev. int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 4, 1967, p. 13.

(2) N. J. OLSON et G. W. TOOP, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 236, 1966, p. 590.

(3) C. CHATILLON-COLINET, I. ANSARA, P. DESRÉ et E. BONNIER, *Rev. int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 4, 1969, p. 227.

(4) F. KOHLER, *Monat. Chem.*, 91, n° 4, 1960, p. 738.

(5) I. ANSARA, P. DESRÉ et E. BONNIER, *J. Chim. Phys.*, 66, n° 2, 1969, p. 297.

(6) N. J. OLSON et G. W. TOOP, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 245, n° 5, 1969, p. 905.

(7) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, Mac Graw-Hill Co. Inc., New-York, 1958.

(8) E. ABEL, O. REDLICH et L. ADLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 174, 1928, p. 269.

(9) R. LORENZ et D. PLUMBRIDGE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 83, 1913, p. 228.

(Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S., E. N. S. E. E. G., 18, rue Hoche, 38-Grenoble, Isère.)

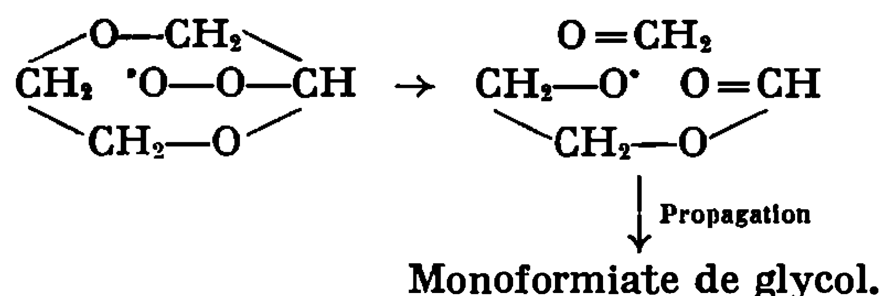
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Utilisation de l'oxygène 18 dans l'étude du mécanisme de l'autoxydégradation du 1.4-dioxanne à 25°C.* Note (*) de MM. **Christian Decker** et **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

L'emploi de $^{18}O_2$ et de la technique d'amorçage par irradiation γ a permis de prouver que l'autoxydégradation du 1.4-dioxanne observée à 25°C peut être expliquée, comme celle des polyoxyéthylènes, par la décomposition monomoléculaire de radicaux peroxyles secondaires suivant un mécanisme avec état de transition hexagonal.

Le 1.4-dioxanne est un homologue cyclique des polyoxyéthylènes dont la dégradation oxydante a fait l'objet de la Note précédente (1). Il était intéressant de voir dans quelle mesure les résultats obtenus pour les polyéthers linéaires sont transposables au cas du dimère cyclique.

La cinétique de l'autoxydation du 1.4-dioxanne a déjà été étudiée au laboratoire. Les expériences effectuées à 25°C sur le liquide pur avec amorçage par irradiation γ ^{60}Co ont montré que la formation d'hydroperoxydes est accompagnée de celle de formaldéhyde et de monoformiate d'éthylèneglycol également sans période d'induction (2).

La comparaison de ces résultats avec ceux de l'étude de la dégradation oxydante du polyoxyéthylène laisse supposer que le mécanisme qui permet de rendre compte de la formation du formaldéhyde et du monoformiate de glycol est le même. La décomposition des radicaux peroxyles avec état de transition hexagonal peut en effet s'écrire comme suit :



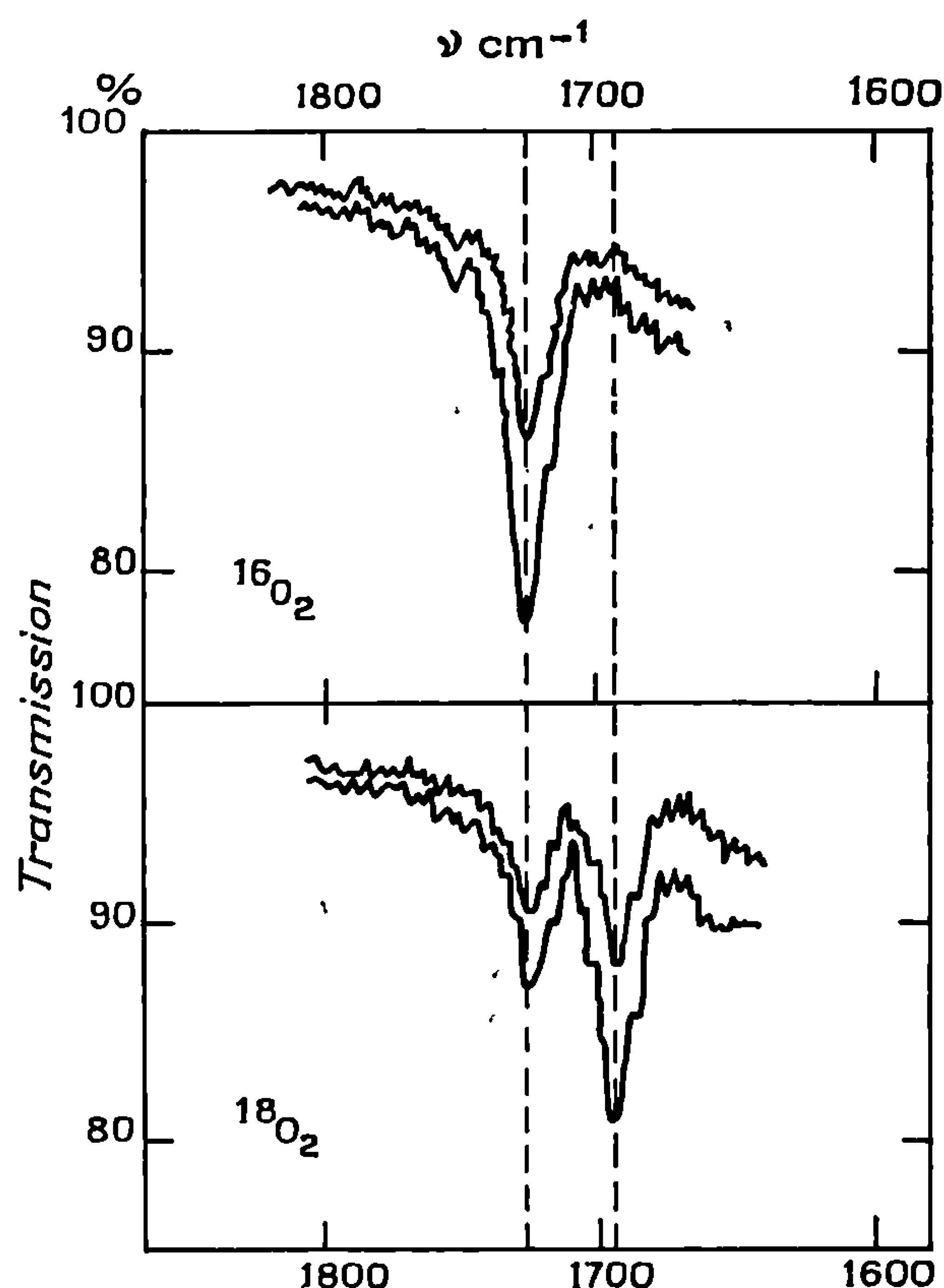
Le fait que dans le travail cité en référence, les rendements en monoformiate de glycol et en formaldéhyde sont voisins, justifie ce mécanisme dont la validité est confirmée ci-dessous par la répétition sous atmosphère $^{18}O_2$ des expériences d'irradiation du 1.4-dioxanne pur.

Conditions expérimentales. — Le dioxanne « Merck pour analyse » a été traité par $SnCl_2$ puis chauffé sous reflux avec HCl, neutralisé par KOH puis distillé trois fois sur sodium. Les dernières traces d'eau et de peroxydes étaient éliminées par passage sur alumine activée et sur tamis moléculaire. Le produit était conservé sous atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière.

Les irradiations γ du 1.4-dioxanne sans solvant ont été réalisées selon les conditions expérimentales décrites pour les solutions de polymère dans la Note précédente (1) : débit de dose absorbée 125 rd/mn.

Notons que le dioxanne pur présente une bande de structure peu intense vers 1725 cm^{-1}, mais qu'il est facile d'en éliminer les effets par compensation.

EXPÉRIENCES EN PRÉSENCE DE $^{16}O_2$. — Contrairement au cas du polymère, la région des groupes carbonyles du spectre infrarouge du 1.4-dioxanne irradié à l'air ne présente que la bande d'absorption à 1725 cm^{-1} correspondant au formaldéhyde et aux esters formiques (*fig.*).



Spectres d'absorption infrarouge du 1.4-dioxanne irradié en présence de $^{16}O_2$ ou $^{18}O_2$.
Durée d'irradiation : 87 et 159 h.
Débit de dose : 125 rd/mn.

L'absence de la bande à 1755 cm^{-1} implique que la production d'esters dans le cycle n'a pas lieu au cours des réactions d'autoxydation des éthers cycliques.

EXPÉRIENCES EN PRÉSENCE DE $^{18}O_2$. — D'après ce qui précède, l'hypothèse d'un mécanisme de décomposition des $PO_2^{\bullet}$ secondaires fondé sur un état de transition quadrangulaire sera compatible avec les résultats si le remplacement de $^{16}O_2$ par $^{18}O_2$ se traduit par un simple glissement de fréquence de la bande unique, d'environ — 30 cm^{-1} [(3), (4), (5)]. Par contre, le dédoublement de la bande à 1725 cm^{-1} par suite de l'absence

de ^{18}O dans le groupe carbonyle du formaldéhyde impliquerait le choix du mode de décomposition des $PO_2^{\cdot}$ avec état de transition hexagonal.

L'examen des spectres obtenus sous atmosphère $^{18}O_2$ (*figure*) montre clairement que c'est le mécanisme de décompositon des $PO_2^{\cdot}$ avec état de transition hexagonal qui est compatible avec les résultats. Le fait que l'addition d'une petite quantité d'eau au dioxanne irradié provoque la disparition totale de la bande à 1725 cm^{-1} après oxydation avec $^{18}O_2$ prouve sans ambiguïté qu'elle correspond au formaldéhyde. L'oxygène du formaldéhyde provient donc du dioxanne.

Par ailleurs, comme dans le cas du polymère, les cinétiques d'accumulation du formaldéhyde déterminées par spectrophotométrie infrarouge $D_{1725}(^{18}O_2)$ et par chromatographie en phase gazeuse sont en bon accord (tableau). On peut noter que la variation de la concentration en formaldéhyde avec la dose absorbée reste linéaire dans tout le domaine d'avancement de la dégradation étudié. Ceci confirme que les réactions parasites du formaldéhyde sont ici beaucoup moins importantes que dans le cas du polyoxyéthylène α-ω-glycol par suite de l'absence de fonction alcool avant mise en irradiation.

TABLEAU

Comparaison des valeurs des concentrations en formaldéhyde déterminées par spectrophotométrie infrarouge et par chromatographie en phase gazeuse.

Dose (Mrd)............	0,65.	1,2.	1,7.
Infrarouge............	$6,6.10^{-3}$ N	$11,7.10^{-3}$ N	$17,3.10^{-3}$ N
Chromatographie.......	$6,7.10^{-3}$ N	$11,8.10^{-3}$ N	$17,7.10^{-3}$ N

EXPÉRIENCES EN SOLUTION CHLOROFORMIQUE DILUÉE. — Pour parfaire l'étude comparée entre les propriétés de l'autoxydégradation du 1.4-dioxanne et du polyoxyéthylène décrite dans la note précédente (1), nous avons effectué des expériences complémentaires de radiolyse oxydante de solutions chloroformiques diluées de 1.4-dioxanne, en opérant dans les mêmes conditions que dans le cas du polymère. Comme il était prévisible, le fait que l'amorçage des réactions d'oxydation du 1.4-dioxanne soit réalisé par des radicaux libres issus de la radiolyse du solvant et non plus du dioxanne lui-même ne modifie en rien les conclusions auxquelles nous étions parvenus en ce qui concerne l'existence d'un mécanisme hexagonal de décomposition des radicaux peroxyles.

CONCLUSION. — Ces résultats prouvent que le mécanisme de décomposition monomoléculaire des $PO_2^{\cdot}$ secondaires avec état de transition hexagonal rend compte de l'autoxydégradation du 1.4-dioxanne observée à 25°C. On retrouve ainsi la conclusion à laquelle avait abouti l'étude de la dégradation oxydante du polyoxyéthylène. Le fait que la réaction de décomposition des radicaux peroxyles secondaires est indépendante de

l'état physique du système irradié, composé pur ou en solution diluée, démontre finalement qu'elle n'est pas spécifique à l'emploi d'un rayonnement de haute énergie comme mode d'amorçage radicalaire.

(*) Séance du 16 février 1970.

(1) C. Decker et J. Marchal, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 990.
(2) M. Galin-Vacherot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 165.
(3) E. Lippert, D. Samuel et E. Fisher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 155.
(4) M. Halmann et S. Pinchae, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1703.
(5) M. Neiman, A. Blumenfeld et B. Kouarskaya, *J. Polym. Sci.*, Part A, 4, 1966, p. 2901.

(*C. N. R. S., Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique des sesquihydrates de carbonate de potassium* $K_2CO_3 . 1,5\ H_2O$ *et de carbonate de rubidium* $Rb_2CO_3 . 1,5\ H_2O$. Note (*) de Mme **Claude Caranoni**, MM. **Roland Favier** et **Lucien Capella**, transmise par M. Louis Royer.

Les sesquihydrates du carbonate de potassium et du carbonate de rubidium cristallisent dans le système monoclinique. On donne le groupe spatial, les paramètres, le nombre de molécules par maille et l'indexation des raies du diagramme de poudre.

Les derniers résultats [(1), (2), (3)] publiés sur l'étude des systèmes binaires H_2O-K_2CO_3 et H_2O-Rb_2CO_3 attribuent respectivement à l'hydrate qui se dépose à température ordinaire la formule $K_2CO_3 . 1,5\ H_2O$ et $Rb_2CO_3 . 1,5\ H_2O$. Le dépôt du premier sel s'effectue entre — 6,3 et 147°C, celui du second entre — 10,2 et 162°C.

Nous avons préparé les monocristaux par recristallisation en milieu aqueux du carbonate anhydre correspondant. Les deux composés se présentent sous forme de lamelles hexagonales translucides.

Les cristaux du sel de potassium, moins déliquescents que ceux du sel de rubidium, ont pu se prêter à des mesures d'angles par réflexion sur les faces principales. La connaissance des paramètres donnés plus loin a permis d'indexer les formes les plus développées. Ce sont le pinacoïde {010} et les prismes {110}, {021} et {111}.

L'étude radiocristallographique réalisée à partir de clichés de Laue, de cristal tournant, de Weissenberg avec rotation autour des axes [100] et [001], des clichés de précession des plans réciproques ($h\ 0\ l$) ($h\ 1\ l$) ($h\ 2\ l$) et ($0\ k\ l$), conduit à la détermination du système monoclinique pour $K_2CO_3 . 1,5\ H_2O$ et aux paramètres suivants :

$$a = 11,91 \pm 0,03\ \text{Å},$$
$$b = 13,84 \pm 0,02\ \text{Å},$$
$$c = 7,10 \pm 0,02\ \text{Å},$$
$$\beta = 120^\circ 40' \pm 15'.$$

La densité mesurée des cristaux de $K_2CO_3 . 1,5\ H_2O$ est de 2,12. Pour Z = 8 molécules par maille, la densité calculée est 2,17.

Les réflexions observées satisfont aux conditions suivantes :

$$hkl : h + k = 2n;$$
$$h0l : l = 2n \quad (h = 2n);$$
$$0k0 : (k = 2n).$$

Elles déterminent le groupe spatial C *c* ou C 2/*c*.

Le test piézoélectrique qui est négatif et l'étude morphologique rendent le groupe C 2/*c* plus probable.

L'indexation des raies du diagramme de poudre obtenu à l'aide d'un diffractomètre avec le rayonnement K_α du cuivre est donnée dans le

TABLEAU I.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h k l.	$\frac{I}{I_0}$.
8,22.....	8,24	1 1 0	<1
6,90.....	6,91	0 2 0	20
6,28.....	6,29	$\bar{1}$ 1 1	<1
5,16.....	5,13	2 0 0	1
4,60.....	4,59	0 2 1	<1
4,34.....	4,33	$\bar{2}$ 2 1	<1
4,24.....	4,21	1 3 0	<1
4,17.....	4,15	1 1 1	1
3,86.....	3,87	$\bar{1}$ 3 1	3
3,80.....	3,80	$\bar{3}$ 1 1	1
3,52.....	3,54	$\bar{2}$ 0 2	1
3,46.....	3,46	0 4 0	20
3,34.....	3,34	$\bar{1}$ 1 2	6
3,30.....	3,31	3 1 0	10
3,16.....	3,16	1 3 1	2
3,15.....	3,15	$\bar{3}$ 1 2	3
3,14.....	3,14	$\bar{2}$ 2 2	3
3,06.....	3,05	0 0 2	1
3,01.....	3,01	0 4 1	30
3,00.....	3,00	$\bar{3}$ 3 1	40
2,94.....	2,93	$\bar{2}$ 4 1	1
2,90.....	2,90	2 2 1	20
2,86.....	2,87	2 4 0	3
2,79.....	2,79	0 2 2	1
2,78.....	2,78	$\bar{4}$ 0 2	90
2,76.....	2,76	$\bar{1}$ 3 2	100
2,74.....	2,74	3 3 0	95
	2,72	$\bar{4}$ 2 1	
2,67.....	2,67	1 5 0	1
2,65.....	2,65	$\bar{3}$ 3 2	1
2,57.....	2,58	$\bar{4}$ 2 2	3
	2,57	$\bar{1}$ 5 1	
2,55.....	2,56	4 0 0	8
2,54.....	2,54	1 1 2	10
2,47.....	2,47	$\bar{2}$ 4 2	7
2,40.....	2,40	4 2 0	1
2,35.....	2,35	2 4 1	3
2,33.....	2,34	1 5 1	30
2,32.....	2,32	$\bar{3}$ 1 3	30
2,30.....	2,31	0 6 0	25
		$\bar{5}$ 1 2	
	2,30	$\bar{5}$ 1 1	
	2,29	0 4 2	
$2,26_5$.....	2,27	$\bar{3}$ 5 1	25
$2,26_0$.....	2,26	1 3 2	25
2,25.....	2,25	$\bar{4}$ 4 1	1
2,23.....	2,22	$\bar{2}$ 2 3	15
2,20.....	2,19	$\bar{1}$ 1 3	1
2,18.....	2,18	3 3 1	30
		2 0 2	
2,17.....	2,17	$\bar{4}$ 4 2	20
2,16.....	2,16	0 6 1	15
		$\bar{1}$ 5 2	
2,15.....	2,15	3 5 0	5
2,14.....	2,13	$\bar{4}$ 2 3	3
2,13.....	2,13	$\bar{2}$ 6 1	3
2,10.....	2,10	$\bar{3}$ 5 2	3
		2 6 0	
2,08.....	2,10	$\bar{3}$ 3 3	6
	2,08	$\bar{5}$ 3 1	
		2 2 2	
2,04.....	2,04	$\bar{5}$ 1 3	1
2,02.....	2,02	5 1 0	3
2,01.....	2,00	$\bar{1}$ 3 3	6
1,98.....	1,98	$\bar{6}$ 0 2	1
1,96.....	1,95	0 2 3	5
1,94.....	1,94	1 7 0	2
		$\bar{2}$ 4 3	
		4 2 1	
1,93.....	1,93	$\bar{2}$ 6 2	1
1,90.....	1,90	$\bar{1}$ 7 1	3
		$\bar{6}$ 2 2	

tableau I. Elle complète celle établie par P. M. De Wolff (Fichier A. S. T. M.) à partir d'un réseau L

Nous n'avons par contre relevé dans la littérature aucune donnée radiocristallographique sur le sesquihydrate du carbonate de rubidium dont le dépouillement du diagramme de poudre, obtenu sur film avec le même rayonnement, est donné dans le tableau II.

L'étude de ce composé a été plus délicate à cause de l'instabilité des cristaux qui ont été disposés dans des tubes capillaires remplis d'huile de silicone.

TABLEAU II.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	$h\ k\ l.$	$\frac{I}{I_0}$.
6,86.....	6,88	0 2 0	35
5,33.....	5,34	2 0 0	30
4,43.....	4,44	$\bar{2}$ 2 1	20
4,34.....	4,36	1 1 1	20
3,91.....	3,91	$\bar{1}$ 3 1	25
3,51.....	3,53	$\bar{1}$ 1 2	55
3,45.....	3,45	0 4 0 3 1 0	70
3,06.....	3,07	$\bar{3}$ 3 1	50
3,05.....	3,04	0 4 1	45
3,02.....	3,02	2 2 1	35
2,89.....	2,91 2,89	$\bar{4}$ 0 2 2 4 0	95
2,85.....	2,85	$\bar{1}$ 3 2	100
2,82.....	2,81	$\bar{4}$ 2 1 3 3 0	95
2,68.....	2,67 2,68	4 0 0 1 5 0 1 1 2	20
2,44.....	2,44	$\bar{3}$ 1 3	30
2,39.....	2,39	$\bar{5}$ 1 1	25
2,36.....	2,36 2,37	0 4 2 1 5 1	25
2,33.....	2,33	$\bar{6}$ 0 2 $\bar{2}$ 2 3	35
2,30.....	2,30	2 0 2 $\bar{4}$ 4 1 0 6 0	75
2,22.....	2,22	$\bar{4}$ 4 2	40
2,18.....	2,18	2 2 2 3 5 0 $\bar{3}$ 3 3	25
2,06.....	2,06	0 2 3	20
2,03.....	2,02	4 2 1	10
1,95.....	1,95 1,94	$\bar{4}$ 4 3 1 5 2	20
1,92.....	1,91	2 4 2	45
1,91.....	1,90	$\bar{1}$ 7 1	30
1,85.....	1,85	$\bar{3}$ 1 4	25
1,82.....	1,83 1,82	0 4 3 $\bar{2}$ 0 4	25
1,78.....	1,78	1 3 3 6 0 0	40

Les paramètres trouvés sont les suivants :

$$a = 12,40 \pm 0,02\ \text{Å},$$
$$b = 13,76 \pm 0,04\ \text{Å},$$
$$c = 7,50 \pm 0,02\ \text{Å},$$
$$\beta = 120^\circ\ 30' \pm 30'.$$

Les réflexions obéissent aux mêmes conditions que pour $K_2CO_3 . 1,5\ H_2O$ et conduisent aux même hypothèses quant au groupe spatial.

La détermination de la structure de $K_2CO_3 . 1,5\ H_2O$ est en cours.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) L. CARBONNEL, R. COHEN-ADAD et A. P. ROLLET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 413.
(2) A. P. ROLLET, R. COHEN-ADAD et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1579.
(3) L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2074.

(Laboratoire des Mécanismes de la Croissance cristalline associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Marseille-Saint-Jérôme, traverse de la Barasse, 13-Marseille, 13e, *Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les hydroxychromates* $M_2(OH)_2CrO_4$ ($M \doteq Mg^{2+}$, Ni^{2+}, Zn^{2+}). Note (*) de MM. **Amédée Riou** et **André Lecerf**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les hydroxychromates $M_2(OH)_2CrO_4$ ($M = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$) sont rhomboédriques et possèdent la symétrie P $3_1 21$ ou P $3_2 21$. Ils présentent des lacunes en chrome et en ions divalents.

L'hydroxychromate de zinc $Zn_2(OH)_2CrO_4$ est l'un des constituants essentiels du « jaune de zinc » largement utilisé comme pigment dans les peintures anticorrosion. Les Mémoires relatifs à ce composé sont cités dans la bibliographie, références (1) à (7). Dans ces travaux l'étude aux rayons X est limitée aux diagrammes de poudre et la formule proposée ne rend pas compte, de façon satisfaisante, des résultats de l'analyse chimique. Nous avons effectué une étude cristallographique de $Zn_2(OH)_2CrO_4$ et nous avons préparé les hydroxychromates $Mg_2(OH)_2CrO_4$ et $Ni_2(OH)_2CrO_4$ qui, d'après nos recherches bibliographiques, semblent n'avoir jamais été mis en évidence antérieurement.

$Zn_2(OH)_2CrO_4$ s'obtient sous forme de poudre microcristalline par réaction à 100°C en tube scellé du mélange : oxyde zinc précipité, 5.10^{-3} mole; CrO_3, $2,5.10^{-3}$ mole; H_2O, 3,5 cm³ (préparation I).

Les cristaux nécessaires à l'étude radiocristallographique sont élaborés en milieu hydrothermal par chauffage à 200°C, pendant 2 jours, du mélange suivant : ZnO, 5.10^{-3} mole; nitrate de zinc, 10^{-2} mole; CrO_3, 5.10^{-3} mole; eau, 10 cm³. Les cristaux se présentent sous forme d'hexagones minces de couleur jaune (préparation II).

L'étude des diagrammes de Lauë prouve l'existence d'un axe ternaire perpendiculaire au plan de l'hexagone et d'un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe ternaire. La seule extinction systématique observée est $000\,l : l \neq 3n$. Les cristaux sont donc rhomboédriques et possèdent la symétrie P $3_1 21$ ou P $3_2 21$. Seule la détermination complète de la structure permettra de choisir entre ces deux groupes d'espace, cette détermination est en cours.

La maille rhomboédrique contient deux motifs $Zn_2(OH)_2CrO_4$ et ses paramètres ont pour valeurs :

$$a = 9,808 \text{ Å}, \qquad \alpha = 32°14.$$

Les paramètres de la maille hexagonale correspondante valent

$$a = 5,430 \text{ Å}, \qquad c = 27,88 \text{ Å}.$$

Les valeurs des distances réticulaires obtenues à partir d'un spectre Debye-Scherrer réalisé sur ces cristaux, à l'aide du rayonnement K_{α_1} du chrome, sont consignées dans le tableau I ci-dessous. Dans ce tableau

TABLEAU I.

I_{obs}.	h k l.	d_{calc} (Å).	d_{obs} (Å).	I_{obs}.	h k l.	d_{calc} (Å).	d_{obs} (Å).
F....	0 0 3	9,293	9,29	m....	3 0 6	1,485	1,486
F....	0 0 6	4,647	4,65	m+...	1 1 16	1,466	1,468
m+...	0 0 9	3,098	3,10	f.....	3 0 9	1,399	1,399
TF...	1 1 2	2,665	2,664	m....	2 2 2	1,3515	1,3511
f.....	1 1 4	2,530	2,535	tf....	2 2 4	1,3326	1,3325
m....	1 1 5	2,441	2,438	tf....	2 2 5	1,3189	1,3188
m−...	1 1 7	2,243	2,244	f.....	3 0 12	1,2994	1,3004
F−...	1 1 8	2,142	2,144	tf....	2 2 7	1,2849	1,2853
f+....	1 1 10	1,945	1,946	f.....	2 2 8	1,2649	1,2654
f+....	1 1 11	1,853	1,854	f.....	2 2 9	1,2433	1,2422
m....	1 1 14	1,606	1,607	f.....	2 2 10	1,2205	1,2214
F....	3 0 0	1,567	1,567	f.....	2 2 11	1,1967	1,1983
f.....	0 0 18	1,549	1,547	f.....	3 0 16	1,1654	1,1641

apparaissent également les indices des plans correspondant ainsi que les intensités. L'étude du cristal aux rayons X met en évidence des taches très faibles qui n'apparaissent pas sur le spectre Debye-Scherrer.

Dans le cas de la préparation I, les distances réticulaires observées sont sensiblement différentes. Les paramètres de la maille ont alors pour valeur

$$a = 5,430 \text{ Å}, \qquad c = 27,78 \text{ Å}.$$

L'analyse des divers échantillons, poudre et cristaux, comporte la détermination volumétrique du chrome par le sel de Mohr, le dosage du zinc à l'état de NH_4ZnPO_4 et la mesure des densités par la méthode de la poussée d'Archimède. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II où figurent les valeurs calculées à partir de la formule $Zn_2(OH)_2CrO_4$.

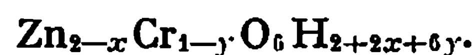
TABLEAU II.

	CrO_4 (%).	Zn (%).	Densité.
Préparation I..........	37,0	47,5	3,83
» II.........	38,3	44,6	3,69
$Zn_2(OH)_2CrO_4$..........	41,32	46,60	3,92

Les écarts entre les valeurs observées et calculées sont bien supérieurs aux erreurs expérimentales. Pour rendre compte de ces écarts ainsi que de la variation des paramètres indiquée précédemment, nous proposons l'hypothèse suivante :

Les paramètres de la maille hexagonale sont très sensiblement le double de ceux des oxydes de structure corindon, ce qui nous permet de supposer

que pour $Zn_2(OH)_2CrO_4$ l'empilement des oxygènes est presque compact. Nous pouvons alors rendre compte de l'expérience en supposant l'existence de lacunes en chrome et en zinc, le réseau des oxygènes n'étant pas altéré. La formule de l'hydroxychromate de zinc s'écrit dans ces conditions :



$$Zn_{2-x}Cr_{1-y}O_6H_{2+2x+6y}.$$

Les résultats de l'analyse chimique permettent de calculer x et y. A partir de la formule obtenue, il est possible de calculer la densité. Les résultats sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III.

	Formule.	d_{calc}.	d_{obs}.
Préparation I......	$Zn_{1,77}Cr_{0,88}O_6H_{3,30}$	3,65	3,69
» II.....	$Zn_{2,00}Cr_{0,86}O_6H_{2,72}$	3,84	3,83

L'hypothèse formulée semble pouvoir être retenue puisque l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées n'est jamais supérieur à 1 %. Notons que dans le cas de la préparation I il y a lieu d'envisager des lacunes à la fois en zinc et en chrome.

Nous avons alors cherché à préparer d'autres hydroxychromates de métaux divalents $M_2(OH)_2CrO_4$; ceux de magnésium et de nickel ont été mis en évidence. $Mg_2(OH)_2CrO_4$ est préparé à l'aide d'une solution 2M en CrO_3 saturée en $Mg(OH)_2$ à 20°C. Cette solution portée à 170°C pendant 3 jours laisse déposer un solide jaune pâle.

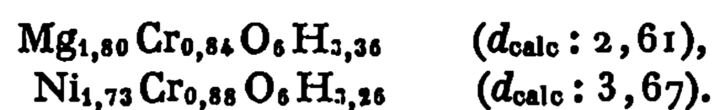
$Ni_2(OH)_2CrO_4$ est préparé à partir de $7,5.10^{-3}$ mole de $Ni(OH)_2$, 10^{-2} mole de nitrate de nickel, 5.10^{-3} mole de CrO_3 et 7 cm³ d'eau. La réaction dure 3 jours à 200°C. Les diagrammes de poudre des deux solides obtenus sont très semblables à celui de $Zn_2(OH)_2CrO_4$. Les résultats de l'analyse chimique des deux hydroxychromates, les paramètres des mailles hexagonales déduits par isotypie avec $Zn_2(OH)_2CrO_4$ et les valeurs des densités mesurées, sont consignés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

	CrO_4 (%).	Mg (%).	Ni (%).	*a* (Å).	*c* (Å).	Densité.
$Mg_2(OH)_2CrO_4$:						
Valeurs calculées..........	58,40	24,49	–	–	–	2,78
» expérimentales....	52,0	23,4	–	5,411	28,08	2,62
$Ni_2(OH)_2CrO_4$:						
Valeurs calculées..........	43,38	–	43,90	–	–	3,98
» expérimentales....	41,5	–	41,2	5,310	27,41	3,60

Pour ces composés, on note à la fois des déficits en chrome et en cation divalents. La même hypothèse que celle avancée dans le cas de l'hydroxy-

chromate de zinc permet de déterminer les formules et de calculer les densités :



$$Mg_{1,80}Cr_{0,84}O_6H_{3,36} \quad (d_{calc}: 2,61),$$
$$Ni_{1,73}Cr_{0,88}O_6H_{3,26} \quad (d_{calc}: 3,67).$$

L'hypothèse avancée conduit cette fois encore à un accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) GRÖGER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 70, 1911, p. 135.
(2) THOMAS et BRITTON, *J. Chem. Soc.*, 125, 1926, p. 134.
(3) PELLETIER, CLOUTIER et GAGNON, *Canad J. Research*, 16 B, 1938, p. 37.
(4) HAYEK, HATZL et SCHMID, *Monat.*, 85 (1), 1954, p. 92.
(5) FEITKNECHT et HUIGI-CARMÈS, *Helv. Chem. Acta*, 37, 1954, p. 2093.
(6) COOLE et LE BROCQ, *J. Appl. Chem.*, 5, 1955, p. 149.
(7) Fiche A.S.T.M. 11.276 sans mention de référence.

(*Laboratoire de Chimie minérale et de Métallurgie de l'I.N.S.A. de Rennes,*
B. P. nº 14 A,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les arséniates de gallium.*

Note (*) de M. **Michel Ronis**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation et étude radiocristallographique d'arséniates de gallium :


$Ga_2O_3.3As_2O_5.16H_2O$ et $Ga_2O_3.3As_2O_5.8H_2O$,

ce dernier cristallise avec une maille monoclinique : $a = 13,11_2$, $b = 8,69_0$, $c = 4,67_8$ Å, $\beta = 110^\circ 48'$, groupe spatial probable C 2 ou C *m*. Mise en évidence du polymorphisme de $GaAsO_4$ au cours de la thermolyse d'orthoarséniate de gallium :


$Ga_{1-x}H_{3x}AsO_4.2H_2O$ $(0 \leq x \leq 0,07)$,

formation d'une variété $GaAsO_4$-A, isotype de $AlAsO_4$-A, et de deux formes respectivement isotypes des variétés basse température de SiO_2-cristobalite et SiO_2-quartz. La maille orthorhombique de $GaAsO_4$-cristobalite a pour paramètres : $a = 7,03$, $b = 7,08$, $c = 7,12$ Å.

Les données bibliographiques sur les arséniates de gallium sont peu nombreuses : seuls sont connus l'orthoarséniate anhydre $GaAsO_4$, isotype du quartz de basse température [(1), (2)] et le dihydrate $GaAsO_4.2H_2O$ (3).

Nous avons préparé $GaAsO_4.2H_2O$, et deux arséniates de gallium nouveaux, $Ga_2O_3.3As_2O_5.16H_2O$ et $Ga_2O_3.3As_2O_5.8H_2O$, respectivement isotypes des arséniates d'aluminium, de fer et de chrome de formules analogues, mis en évidence lors de l'étude des systèmes M_2O_3-As_2O_5-H_2O (M = Al, Fe, Cr) [(4), (5), (6)]. Voici les modes opératoires utilisés :

A une solution nitrique de GaOOH, on ajoute de l'acide arsénique en proportions telles que le mélange, évaporé à sec à 500°C, ait pour composition $Ga_2O_3.4As_2O_5$. Si, à 100 g de ce résidu solide, on ajoute 1000, 100 ou 25 g d'eau, et porte 48 h à 80°C, on obtient respectivement les trois composés cités ci-dessus.

Nous avions montré précédemment que les arséniates $M_2O_3.3As_2O_5.8H_2O$ cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe spatial C 2 ou C *m* [(5), (6)]. L'étude du spectre de poudre de $Ga_2O_3.3As_2O_5.8H_2O$ met en évidence un réseau du même type. Les paramètres sont

$$a = 13,11_2, \quad b = 8,69_0, \quad c = 4,67_8 \text{ Å}, \quad \beta = 110^\circ 48'.$$

La masse volumique, mesurée par la méthode pyenométrique ($3,28 g/cm^3$) est en bon accord avec la valeur calculée d'après les paramètres ($3,31 g/cm^3$), lorsqu'on admet la présence de deux groupements $GaH_8As_3O_{13}$ par maille.

L'hydrolyse de $Ga_2O_3.3As_2O_5.16H_2O$ conduit à $GaAsO_4.2H_2O$. Cependant, suivant les conditions opératoires, les échantillons obtenus présentent des écarts à la stœchiométrie : les rapports molaires R = Ga/As des différentes préparations sont compris entre 0,93 et 1,00.

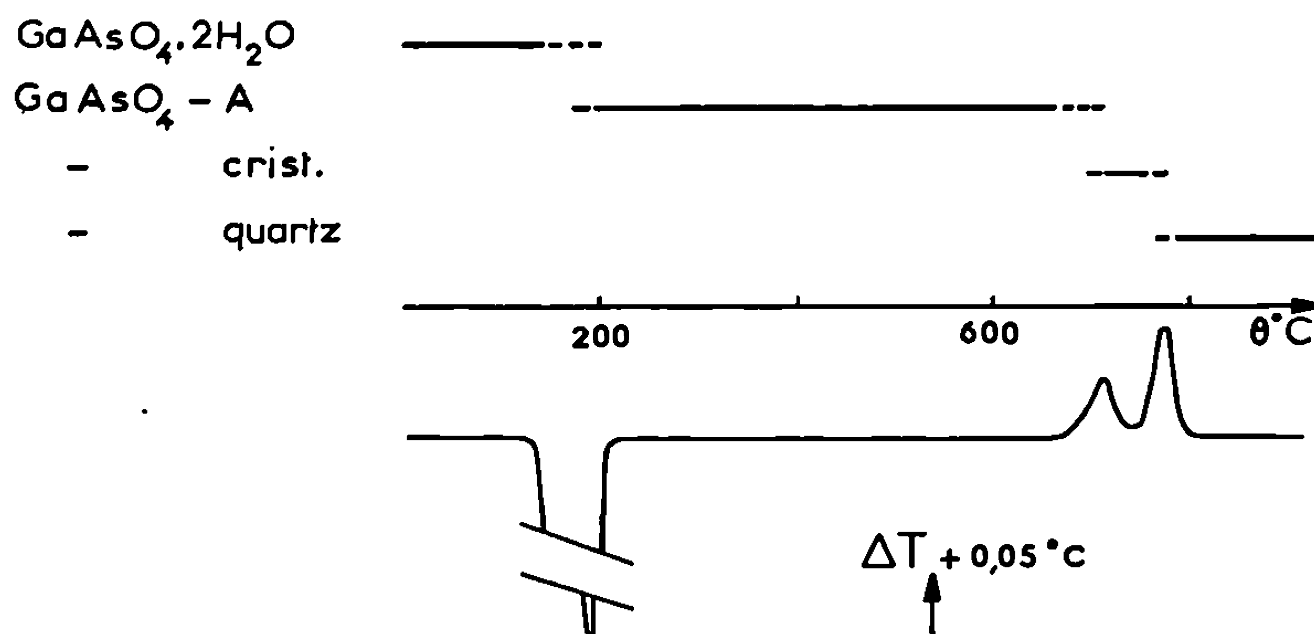
Ainsi, selon que l'on chauffe 2 h, 24 h ou 3 mois, à 90°C, un mélange de 10 g d'arséniate $Ga_2O_3.3As_2O_5.16H_2O$ et 200 g d'acide arsénique molaire, on obtient des phases solides caractérisées par R = 0,93, 0,97 ou 1,00.

Comme dans le cas de la scorodite (7) ($FeAsO_4.2H_2O$) et de la mansfieldite (8) ($AlAsO_4.2H_2O$) les variations de composition s'accompagnent de faibles variations des paramètres de la maille orthorhombique (tableau I).

TABLEAU I.

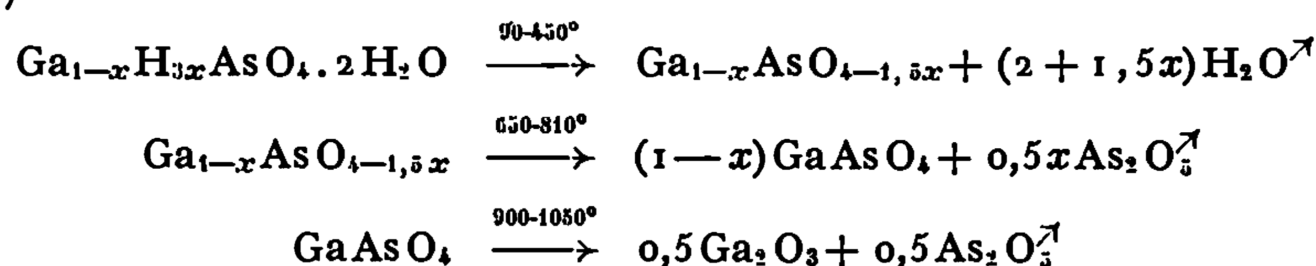
R.	1,00.	0,93.
a (Å)	$10,14_9$	$10,15_3$
b (Å)	$9,93_7$	$9,95_6$
c (Å)	$8,84_8$	$8,85_3$
V ($Å^3$)	892,3	895,0

Le dosage de l'eau éliminée au cours de la thermolyse donne des résultats en bon accord avec la formule $Ga_{1-x}H_{3x}AsO_4.2H_2O$.



Courbe d'A. T. D. d'un échantillon de $GaAsO_4.2H_2O$ stœchiométrique et phases cristallines décelées par diffraction des rayons X. Vitesse de chauffe ~ 600°/h.

On distingue trois étapes dans l'évolution thermique (chauffe en courant d'air sec) :



$$Ga_{1-x}H_{3x}AsO_4.2H_2O \xrightarrow{90\text{-}450°} Ga_{1-x}AsO_{4-1,5x} + (2+1,5x)H_2O\nearrow$$

$$Ga_{1-x}AsO_{4-1,5x} \xrightarrow{650\text{-}810°} (1-x)GaAsO_4 + 0,5x As_2O_5\nearrow$$

$$GaAsO_4 \xrightarrow{900\text{-}1050°} 0,5 Ga_2O_3 + 0,5 As_2O_5\nearrow$$

Ces résultats sont analogues à ceux que nous avons présentés, relatifs à la scorodite (7) et à la mansfieldite (8).

L'analyse thermique différentielle et l'analyse radiocristallographique de produits trempés à diverses températures (*voir* figure), permettent de mettre en évidence trois variétés polymorphiques de $GaAsO_4$: deux sont respectivement isotypes des formes de basse température de SiO_2-cristobalite et SiO_2-quartz; nous désignerons la troisième par $GaAsO_4$-A.

Cette dernière apparaît dès 200°C, température à laquelle l'échantillon est déjà presque totalement anhydre. L'analogie de son spectre de poudre avec celui de $AlAsO_4$-A permet de penser que ces deux variétés sont iso-

types. L'aluminium étant vraisemblablement tétracoordiné vis-à-vis de l'oxygène dans $AlAsO_4$-A ([8]), il en serait de même du gallium dans $GaAsO_4$-A.

Un premier pic exothermique marque la transformation de $GaAsO_4$-A en $GaAsO_4$-cristobalite, dont la maille orthorhombique a pour paramètres :

$$a = 7{,}03, \quad b = 7{,}08, \quad c = 7{,}12 \text{ Å}.$$

Le deuxième pic exothermique est dû à la transformation de $GaAsO_4$-cristobalite en $GaAsO_4$-quartz.

Quelle que soit la valeur du rapport R = Ga/As caractérisant l'échantillon de départ, on observe toujours, lorsque la température augmente, les formations successives de ces trois variétés. Cependant, si R est inférieur à 1, les températures θ_1 et θ_2 auxquelles apparaissent les deux pics exothermiques sont notablement abaissées (ainsi si R = 1,00, $\theta_1 = 720^\circ$C et $\theta_2 = 780^\circ$C; si R = 0,93, $\theta_1 = 510^\circ$C et $\theta_2 = 570^\circ$C).

Le tableau II rassemble les différents types de structure que nous avons rencontrées au cours de l'étude du polymorphisme de $AlAsO_4$ ([8]), $FeAsO_4$ ([9])

TABLEAU II.

Structure.	Élément trivalent M^{III}.			Coordinence de M^{III}.
–	Al.	Ga.	Fe.	–
A	+	+		4
Quartz	+	+	+	4
Trydimite	+			4
Cristobalite	+	+		4
$ZnSO_4$			+	6
$FeAsO_4$-I			+	6

et $GaAsO_4$, et précise les coordinences probables du métal trivalent vis-à-vis de l'oxygène : le gallium, malgré un rayon ionique voisin de celui du fer et très supérieur à celui de l'aluminium, adopterait la coordinence quatre dans les trois variétés de $GaAsO_4$ que nous avons rencontrées.

(*) Séance du 9 mars 1970.

([1]) E. C. Shafer et R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 39, 1956, p. 330.
([2]) M. Th. Pâques-Ledent et P. Tarte, *Spectroch. Acta*, 25 A, 1969, p. 1115.
([3]) M. Th. Pâques-Ledent et P. Tarte, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 233.
([4]) R. Martin, J. Masson, C. Duc-Maugé et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 412.
([5]) M. Ronis, F. d'Yvoire et H. Guérin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2144.
([6]) C. Prévost, M. Ronis, F. d'Yvoire et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 568.
([7]) F. d'Yvoire et M. Ronis, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 827.
([8]) M. Ronis et F. d'Yvoire, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1388.
([9]) F. d'Yvoire et M. Ronis, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 955.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles*, Bât. 414, 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude radiocristallographique de quelques chromates doubles de type schoenite.* Note (*) de MM. **Guy-Pierre Guillem**, **Christian Avinens** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation des sels de formule $M^I_2Mg(CrO_4)_2, 6\,H_2O$ où $M^I = Rb^+, NH_4^+$ et Cs^+ est décrite. Les valeurs précises des paramètres de leur maille sont données.

Les chromates doubles de type schoenite : $M^I_2M^{II}(CrO_4)_2, 6H_2O$, où $M^I = K^+, Rb^+, NH_4^+, Cs^+$ et $M^{II} = Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$ ont déjà été préparés entre 1904 et 1912 [(1) à (4)]. Dans le cadre de notre étude des sels doubles d'anion tétraédriques : $M^I_2M^{II}(AB_4)_2, xH_2O$ il nous a paru utile de déterminer leurs constantes cristallographiques et d'étudier leur comportement thermique. La présente Note concerne les chromates hexahydratés de magnésium et de rubidium, ammonium ou césium.

Pour $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2, 6\,H_2O$ nous avons retenu la méthode de préparation de Tutton et Porter (4); elle consiste à mélanger un volume d'une solution molaire de chlorure de magnésium à deux volumes d'une solution deux fois molaire de chromate d'ammonium. La cristallisation du chromate double n'est pas immédiate, elle se produit par concentration lente à la température ambiante. Les cristaux ne sont filtrés qu'après 1 ou 2 jours d'agitation continue et sont lavés à l'éther. Nous préparons les chromates doubles hexahydratés de magnésium et de rubidium ou de césium en ajoutant à une solution molaire du chlorure alcalin un volume égal d'une solution molaire du chromate de magnésium. Dans le cas du rubidium ces deux solutions sont préalablement refroidies à 0°C et la filtration des cristaux effectuée entre 0 et + 5°C car ce sel s'effleurit rapidement à la température ambiante. La purification est effectuée par lavage à l'éther.

Nous avons contrôlé la pureté de ces schoenites par dosage du magnésium et du chrome (VI). Le magnésium est dosé par gravimétrie du phosphate ammoniaco-magnésien et le chrome (VI) par iodométrie. Le tableau I indique les résultats relatifs à $(NH_4)_2\,Mg(CrO_4)_2, 6\,H_2O$.

TABLEAU I.

	Théorique.	Expérimental.
Mg^{2+} (%)	6,1	6,2
$CrO_4^{=}$ (%)	58,2	58,1

Les mesures sur monocristaux à l'aide d'un rétigraphe de Rimsky montrent que le chromate de magnésium et d'ammonium hexahydraté cris-

tallise dans le système monoclinique de groupe spatial $P\,2_1/c\,(C^5_{2h})$ caractérisé par les extinctions des plans ($h0l$) pour l impair et des plans ($0k0$) pour k impair. Les cristaux sont allongés suivant l'axe a. Les paramètres ont été affinés à l'aide des données du diagramme de poudre.

L'affinement final porte sur 30 raies. Il conduit aux valeurs présentées dans le tableau II qui permettent d'indexer la totalité du diagramme de poudre.

Nous avons déterminé les paramètres de $Rb_2Mg(CrO_4)_2$, $6\,H_2O$ et de $Cs_2Mg(CrO_4)_2$, $6\,H_2O$ par isotypie avec le sel correspondant d'ammonium; les affinements portent sur 33 raies pour le sel de rubidium et 20 raies pour le sel de césium.

Les valeurs ainsi calculées sont données dans le tableau II.

L'enregistrement des diffractogrammes de $Rb_2Mg(CrO_4)_2, 6H_2O$ a été effectué vers 0°C pour éviter tout début de déshydratation.

La masse volumique ρ_m des schoenites $(NH_4)_2\,Mg(CrO_4)_2$, $6\,H_2O$ et $Cs_2Mg(CrO_4)_2$, $6\,H_2O$ a été mesurée par pyenométrie dans le benzène à $20{,}0 \pm 0{,}1$°C. Elle correspond à deux motifs par maille.

Tableau II.

	$Rb_2Mg(CrO_4)_2$, $6\,H_2O$.	$(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2$, $6\,H_2O$.	$Cs_2Mg(CrO_4)_2$, $6\,H_2O$.
$a \pm 0{,}005$ Å	6,289	6,257	6,376
$b \pm 0{,}005$ Å	12,645	12,686	12,971
$c \pm 0{,}005$ Å	9,536	9,531	9,611
$\beta \pm 0{,}08°$	106,28	106,16	106,10
$V \pm 0{,}6$ Å^3	727,9	726,6	763,7
ρ_x (g/cm^3) $\pm 0{,}002$	2,442	1,824	2,740
ρ_m (g/cm^3)	2,466 [(3), (4)]	$1{,}835 \pm 0{,}008$	$2{,}76 \pm 0{,}02$

Cette étude confirme les conclusions de Briggs (1), Groger (2), Tutton et Porter (4); les chromates doubles hexahydratés formés entre le magnésium d'une part, le rubidium, l'ammonium et le césium d'autre part sont isotypes entre eux et isotypes des sulfates doubles correspondants. La stabilité thermique des schoenites chromates est d'autant plus élevée que le métal alcalin est plus volumineux : $Cs_2Mg(CrO_4)_2$, $6\,H_2O$ et $(NH_4)_2\,Mg(CrO_4)_2$, $6\,H_2O$ peuvent être manipulées sans précautions spéciales à la température ambiante, $Rb_2Mg(CrO_4)_2$, $6\,H_2O$ doit être conservée vers 0°C, $K_2Mg(CrO_4)_2$, $6\,H_2O$ que nous avons également préparée est déjà efflorescente à cette température, ce qui nous a fait renoncer pour l'instant à son étude radiocristallographique.

Il semble donc que le degré d'hydratation des sels du type $M^I_2M^{II}(AB_4)_2$ diminue à une température donnée, lorsque le volume de l'anion tétraédrique augmente.

Les travaux que nous poursuivons sur ces séries de composés devraient permettre de confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) BRIGGS, *J. Chem. Soc.*, 83, n° 1, 1903, p. 391; 85, n° 1, 1904, p. 677.

(2) GROGER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 58, 1908, p. 412.

(3) BARKER, *J. Chem. Soc.*, 99, 1911, p. 1328.

(4) TUTTON et PORTER, *Z. Krystal.*, 51, 1912, p. 53.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude radiocristallographique de quelques sulfates doubles de formule* $M^I_3M^{III}(SO_4)_3$. Note (*) de MM. **Jean Bernard**, **Pierre Couchot** et **François Théobald**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont préparé, à partir de deux méthodes différentes, les composés $M^I_3M^{III}(SO_4)_3$ où $M^I = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$ et $M^{III} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$. Tous ces produits cristallisent dans le système rhomboédrique avec Z = 2 pour la maille simple et Z = 6 pour la maille multiple hexagonale. Les valeurs des paramètres des mailles de chaque sulfate double ont été déterminées.

L'état de nos connaissances concernant les sels doubles $M^I_3M^{III}(SO_4)_3$ peut être résumé brièvement comme suit :

a. Antérieurement à 1900, seuls quelques représentants de cette série ont été isolés : il s'agit de $Na_3Cr(SO_4)_3$, $K_3Cr(SO_4)_3$, $K_3Fe(SO_4)_3$ et $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$. Les voies d'accès sont très variées [(1) à (5)]. Elles s'appliquent généralement à un composé déterminé et semblent malaisément généralisables.

b. Des travaux plus récents ont permis, par contre, de dégager deux techniques générales de préparation :

— la méthode I consiste à chauffer à 540°C un mélange des sulfates anhydres $M^I_2SO_4$ et $M^{III}_2(SO_4)_3$ dans le rapport molaire 3/1. De cette façon, Corey et Sidhu (6) ont pu préparer $Na_3Fe(SO_4)_3$ et $K_3Fe(SO_4)_3$;

— la méthode II (7) utilise comme point de départ une solution aqueuse de ces mêmes sulfates pris dans le rapport molaire 3/1. La solution est évaporée et le résidu solide chauffé à 400°C dans le cas général ou à 250°C dans le cas où $M^I = NH_4^+$. Les sulfates doubles préparés par cette méthode sont les suivants : $Na_3Al(SO_4)_3$, $K_3Al(SO_4)_3$, $(NH_4)_3Al(SO_4)_3$, $K_3Cr(SO_4)_3$ et $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$.

Signalons enfin un travail récent de Saalfeld et Scholze (8) qui a permis à ces auteurs de préparer $K_3Cr(SO_4)_3$ par action de K_2CrO_4 sur $K_2S_2O_7$ fondu.

A notre connaissance, aucune étude radiocristallographique d'ensemble n'a été faite sur ces produits. Les seuls renseignements que nous possédons à ce sujet sont :

— d'une part, l'enregistrement des spectres de diffraction X de poudres des cinq sels doubles préparés par la méthode II. Les spectres figurent au fichier A.S.T.M.;

— d'autre part, la détermination de la maille de $K_3Cr(SO_4)_3$, faite par Saalfeld et Scholze ([8]). Cette maille serait rhomboédrique et définie par les paramètres suivants : $l = 9{,}04$ Å, $\alpha = 110°08'$ avec $Z = 2$.

Dans la présente étude, nous avons cherché à appliquer systématiquement les méthodes I et II à la préparation de tous les composés pour lesquels $M^I = Na^+$, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+ et $M^{III} = Al^{3+}$, Cr^{3+}, Fe^{3+}, et à déterminer les caractéristiques radiocristallographiques des phases obtenues.

TABLEAU.

	Maille hexagonale (Z = 6).		Maille rhomboédrique (Z = 2).	
	a (Å).	c (Å).	l (Å).	α.
$Na_3Al(SO_4)_3$	13,34	8,90	8,25	107°50'
$Na_3Cr(SO_4)_3$	13,39	9,01	8,29	107.40
$Na_3Fe(SO_4)_3$	13,40	9,06	8,30	107.36
$K_3Al(SO_4)_3$	14,53	8,89	8,90	109.24
$K_3Cr(SO_4)_3$	14,72	8,72	8,98	110.00
$K_3Fe(SO_4)_3$	14,59	9,14	8,96	109.02
$(NH_4)_3Al(SO_4)_3$	15,06	8,84	9,18	110.16
$(NH_4)_3Cr(SO_4)_3$	15,12	8,92	9,22	110.06
$(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$	15,25	8,93	9,29	110.16
$Rb_3Al(SO_4)_3$	15,28	8,82	9,30	110.28
$Rb_3Cr(SO_4)_3$	15,32	8,92	9,33	110.28
$Rb_3Fe(SO_4)_3$	15,28	9,02	9,34	109.50
$Cs_3Al(SO_4)_3$	15,91	8,83	9,65	111.06
$Cs_3Cr(SO_4)_3$	15,92	8,97	9,66	110.56
$Cs_3Fe(SO_4)_3$	15,98	9,06	9,71	110.50

Pour être efficace, la méthode I nécessite un excellent contact entre les sulfates anhydres de départ. Ceux-ci sont pulvérisés et mélangés intimement dans un broyeur mécanique. La poudre obtenue est comprimée sous une pression de l'ordre de 15 t/cm² avant de subir un traitement thermique à 540°C durant 24 h. Tous les sulfates doubles ont pu être obtenus de cette façon, à l'exception de ceux contenant l'ion NH_4^+, la stabilité thermique de $(NH_4)_2SO_4$ étant insuffisante.

La méthode II, par voie aqueuse a pu être utilisée avec succès dans tous les cas sans aucune difficulté.

Les résultats de l'analyse radiocristallographique conduisent aux conclusions suivantes :

— Pour un couple donné $M^I_2SO_4$-$M^{III}_2(SO_4)_3$, pris dans le rapport molaire 3/1, on obtient toujours une même phase quelle que soit la méthode de préparation utilisée.

— Cette phase est distincte des sulfates de départ, ainsi que des sulfates doubles $M^IM^{III}(SO_4)_2$ dont les caractéristiques radiocristallographiques sont bien connues.

— Il a toujours été possible de l'obtenir à l'état pur, sauf dans le cas de $Cs_3Al(SO_4)_3$, où nous notons sur les diffractogrammes de poudres des raies indiquant la présence de traces de Cs_2SO_4 et de $CsAl(SO_4)_2$.

En suivant les méthodes I et II, les phases obtenues se présentent généralement sous forme de poudres microcristallines. Toutefois, dans le cas de $Cs_3Fe(SO_4)_3$, préparé par la méthode I, il a été possible, par un refroidissement lent de 6°C/h, d'obtenir des monocristaux sous forme d'aiguilles de 5 mm de longueur et de 0,3 mm d'épaisseur approximativement.

Les diagrammes de diffraction radiocristallographique, effectués en chambre de Buerger sur ces monocristaux, montrent que ce composé possède une maille simple rhomboédrique. Il semble qu'il n'y ait aucune condition de réflexion sur les indices de Miller rapportés à ce type de maille.

Le calcul des paramètres à partir de ces diagrammes donne : $l \mathrel{\dot{=}} 9{,}71$ Å, $\alpha = 110°50'$ pour la maille simple rhomboédrique; $a = 15{,}98$ Å, $c = 9{,}06$ Å pour la maille multiple hexagonale.

La moyenne des mesures de densité conduit à $d = 3{,}668$, ce qui correspond à Z = 2 pour la maille rhomboédrique et Z = 6 pour la maille hexagonale.

Les abaques de Bunn relatives au système hexagonal ont permis ensuite de déterminer les indices de Miller des différentes familles de plans réticulaires correspondant aux raies observées sur les diffractogrammes des poudres des composés autres que $Cs_3Fe(SO_4)_3$.

Il ne nous est pas possible de faire figurer *in extenso* les résultats de cette indexation pour chaque sulfate double étudié. Nous nous sommes contentés de rassembler dans le tableau les valeurs des paramètres des mailles hexagonales des différents corps.

Nous avons pu faire les constatations suivantes :

— les distances interréticulaires « théoriques » déterminées à partir des paramètres a et c de la maille hexagonale proposés dans le tableau coïncident bien avec les distances interréticulaires observées, excepté dans le cas de $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$, où trois raies de faible intensité n'ont pu être indexées dans ce système;

— les jeux d'indices de Miller obtenus dans le système hexagonal respectent toujours la condition $-h + k + l = 3n$.

Il y a lieu de penser que tous les produits préparés ont une maille simple rhomboédrique, sauf peut-être dans le cas de $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$. Les paramètres de cette maille simple sont donnés dans le tableau. En ce qui concerne $K_3Cr(SO_4)_3$ les valeurs des paramètres que nous avons trouvées ($l = 8{,}98$ Å, $\alpha = 110°$) sont voisines de celles déterminées par Saalfeld et Scholze ($l = 9{,}04$ Å, $\alpha = 110°08'$) [8].

Une analyse structurale plus précise de ces sulfates doubles, conjuguée à une étude comparative de leur spectre d'absorption infrarouge, ainsi que la détermination systématique des diagrammes de phases solides-liquides des systèmes constitués par $M^{I}_{2}SO_4$ et $M^{I}M^{III}(SO_4)_2$ sont actuellement en cours.

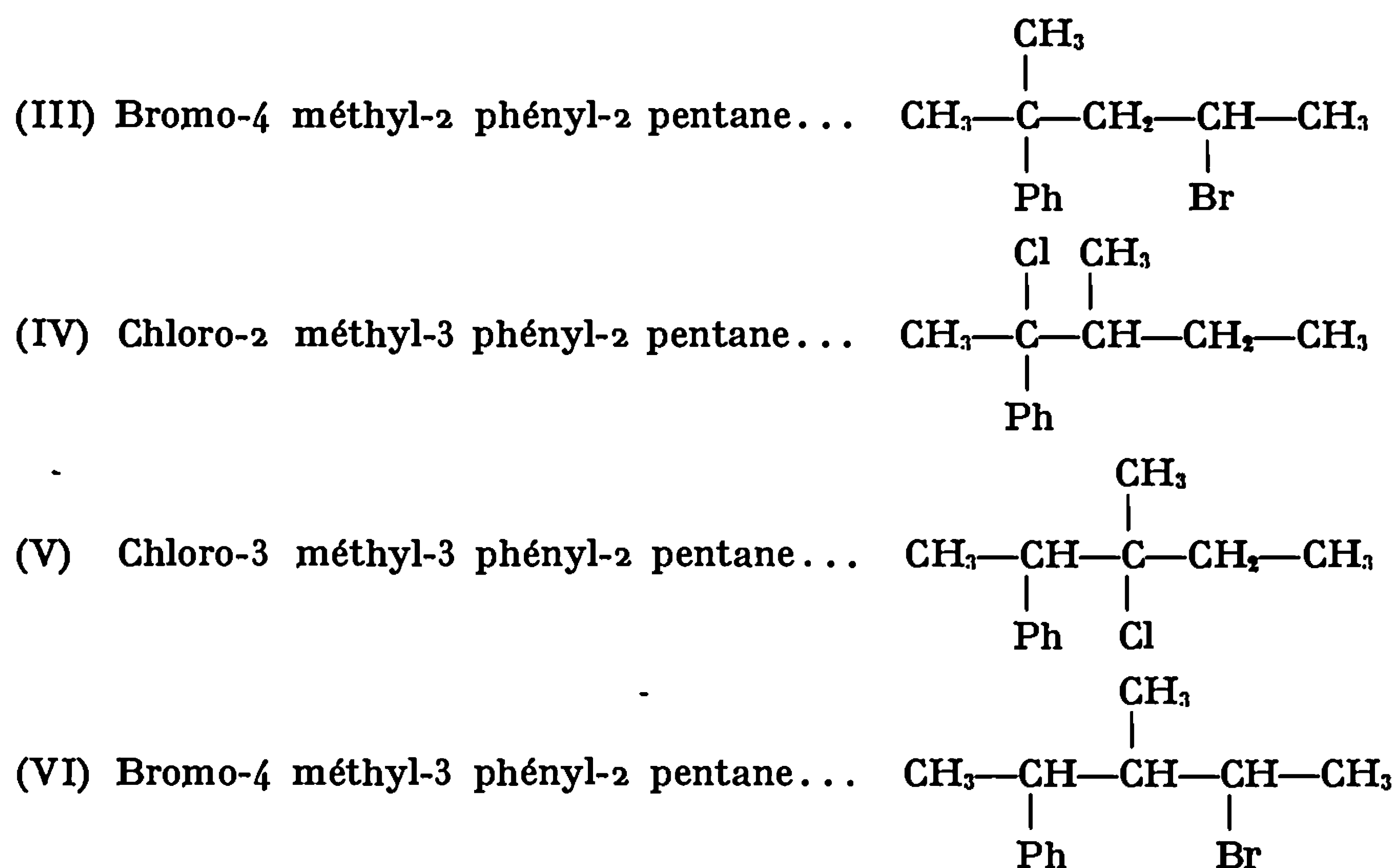
(*) Séance du 16 mars 1970.
(1) KLOBB, *Comptes rendus*, 117, 1893, p. 311; *Bull. Soc. chim. Fr.*, (3), 9, 1893, p. 663.
(2) ÉTARD, *Comptes rendus*, 85, 1877, p. 442.
(3) ÉTARD, *Comptes rendus*, 84, 1877, p. 1092.
(4) WERNICKE, *Pogg. Ann.*, 158, 1876, p. 575.
(5) LACHAUD et LEPIERRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1892, p. 356.
(6) COREY et SIDHU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1490-1491.
(7) THE DOW CHEMICAL COMPANY, Fiches A. S. T. M. nos 30.043, 30.045, 30.474, 30.479 et 30.546.
(8) SAALFELD et SCHOLZE, *Naturwissenschaften*, 48, 1961, p. 596.

(Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences,
32, *rue Mégevand,*
25-*Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dihalo-2.4 méthyl-2 (ou 3) pentanes et halo-2 (3 ou 4) méthyl-2 (ou 3) pentanes dans la réaction de Friedel et Crafts.* Note (*) de MM. **René Gelin, Bernard Chantegrel** et Mme **Suzanne Gelin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les méthyl-2 (ou 3) dibromo-2.4 pentanes introduits dans la réaction de Friedel et Crafts conduisent aux mêmes composés d'alcoylation du benzène dont principalement du méthyl-3 phényl-2 pentane et du triméthyl-1.1.3 indène. Les halo-2 (3 ou 4) méthyl-2 (ou 3) pentanes fournissent également des mélanges de compositions voisines ce qui met en évidence un équilibre entre les ions carboniums intermédiairement formés.

Dans un Mèmoire précédent (1), nous avons décrit la réaction de Friedel et Crafts des dichloro-2.3 et 2.4 pentanes avec le benzène. Nous avons étendu notre étude à des dihalo-2.4 méthyl-2 (ou 3) pentanes : dibromo-2.4 méthyl-2 pentane (I), dibromo-2.4 méthyl-3 pentane (II). Ces deux dibromures conduisent aux mêmes composés d'alcoylation du benzène (tableau I). Ces résultats permettent de penser que des ions carboniums de structures identiques doivent se former à partir de (I) ou de (II). En vue d'approfondir les mécanismes réactionnels, des halo-2 (3 ou 4) méthyl-2 (ou 3) phényl-2 pentanes ont été étudiés dans cette même réaction avec le benzène :



Les compositions des mélanges obtenus sont très voisines (tableau III; dosages effectués par C. P. V et R. M. N.); il existe donc un équilibre entre les ions formés à partir de (III), (IV), (V), et (VI). Un mécanisme de la formation des composés 1, 2, 3, 5, 6, 7, et 8 (6) est proposé dans le tableau III.

TABLEAU I.

	% (I).	% (II).
1. Méthyl-3 phényl-2 pentane	24	38
2. Triméthyl-1.1.3 indène	16	15
3. Triméthyl-1.1.2 indane	3	7
4. Composés d'alcoylation de 1, 2, 3	17	12
5. Méthyl-2 diphényl-2.3 pentane	8	4
6. Méthyl-2 diphényl-2.4 pentane	3	–
7. Triméthyl-1.1.3 phényl-3 indane	2	Traces
8. Méthyl-3 diphényl-2.4 pentane	2	5

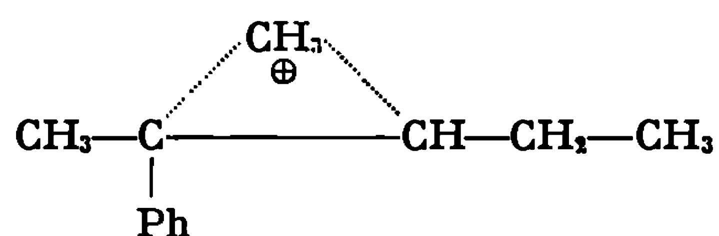
TABLEAU II.

Composés	1.	2.	3.	5.	6.	7.	8.
(III)	29	19	8	11	5	6	5
(IV)	17	12	7	23	–	Traces	7
(V)	22	12	11	20	–	–	6
(VI)	21	14	12	18	–	4	6

Conditions opératoires : halogénure solution 1 M dans le benzène; $AlCl_3$: 0,3 M; temps de réaction 3 h, température : 0° pour les chlorures (IV), (V) et les dibromures (I), (II); 20° pour (III) et (VI).

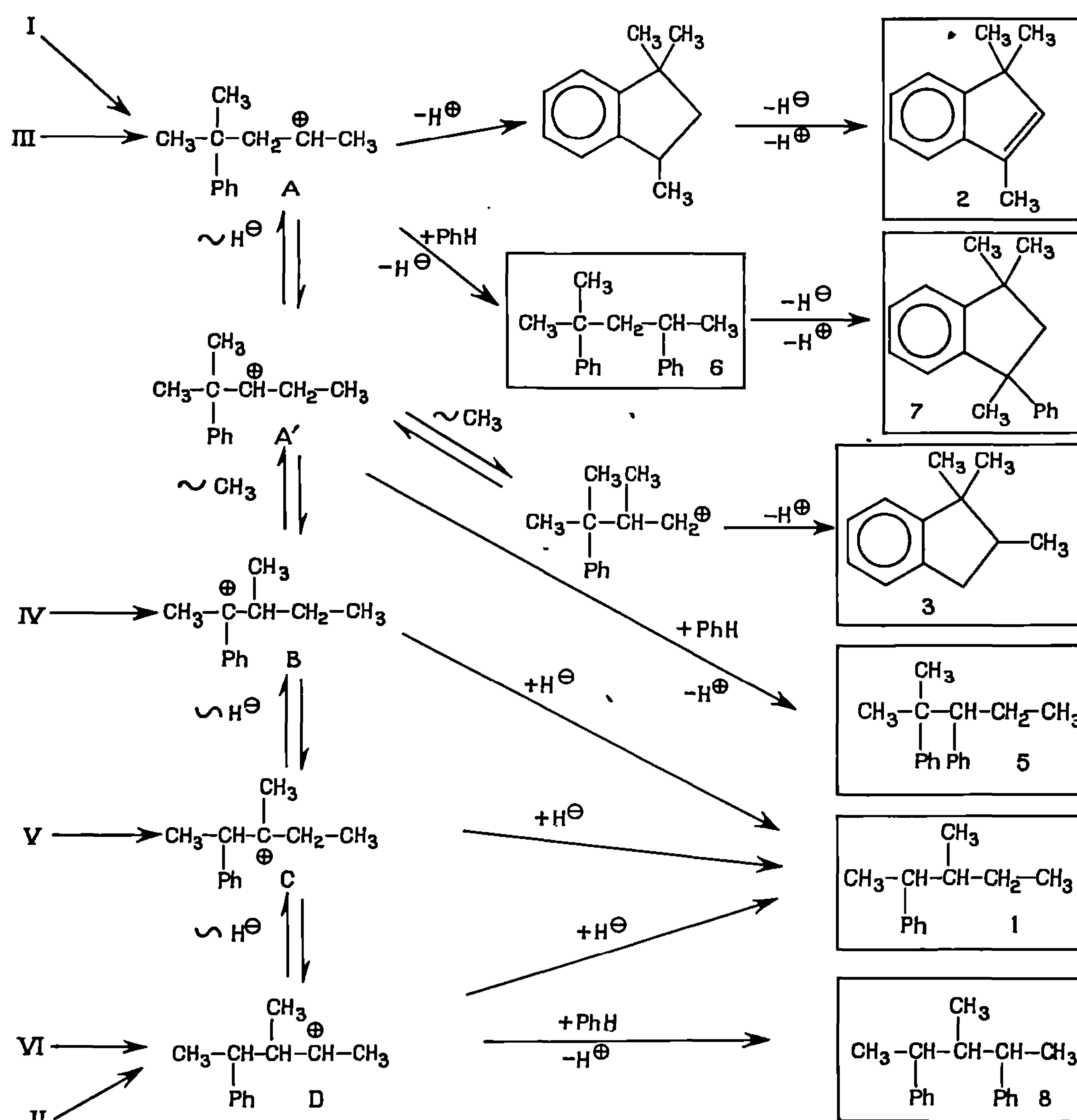
Dans le cas des dibromures (I) et (II) les ions carboniums intermédiaires A et D se forment après substitution de l'un des halogènes par un groupe phényle. Avec le dichloro-2.4 méthyl-2 pentane du chloro-4 méthyl-2 phényl-2 pentane est isolé ce qui confirme la plus grande réactivité du chlore tertiaire ([2]).

Il est à noter qu'un seul produit de réduction, le méthyl-3 phényl-2 pentane-1 correspondant aux ions B, C ou D est obtenu. Les ions hydrures nécessaires à cette réduction proviennent de la formation d'indène 2 à partir d'indane non isolé, produit de cyclisation de A. Les ions carboniums A′ et B pourraient être considérés comme les formules limites de l'ion carbonium ponté



dont la structure permettrait également d'expliquer la présence en quantité notable de 1 et 5; un tel état intermédiaire est cependant discuté par Winstein ([3]). Le pourcentage important de triméthyl-1.1.3 indène 2 et de triméthyl-1.1.2 indane 3 est observé quoique la formation de ces composés nécessite plusieurs réarrangements de l'ion carbonium initial

TABLEAU III.



secondaire ou tertiaire. Avec le dichloro-2.4 pentane, dans les mêmes conditions opératoires du diméthyl-1.3 indane et du diméthyl-1.3 indène se forment mais avec un faible rendement ([1]). Dans le cas du chloro-2 phényl-4 butane Khalaf et Roberts ([4]) n'isolent pas de méthyl-1 indane. L'introduction d'un groupe méthyle (et surtout de deux) sur le carbone 4 de la chaine carbonée du phényl-4 butane favorise la cyclisation en indane. La présence de triméthyl-1.1.2 indane s'explique par réarrangement d'un ion carbonium secondaire en un ion carbonium primaire avec migration d'un méthyle; de telles migrations ont été récemment proposées par Roberts et Mc Guire ([5]). Les composés 6 et 7 s'observent surtout à partir de (I) et de (III); 7 proviendrait de la cyclisation de 6, nous avons vérifié que

dans les conditions de la réaction, 7 ne se formait pas par addition du benzène sur 2.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) R. GELIN, B. CHANTEGREL et S. GELIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4136.

(2) F. A. DRAHOWZAL, *Friedel-Crafts and related Reactions*, II, part I, G. A. Olah éd., Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y., 1964.

(3) S. WINSTEIN et B. K. MORSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1133.

(4) A. A. KHAMAF et R. M. ROBERTS, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 89.

(5) R. M. ROBERTS et S. E. MC GUIRE, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 102.

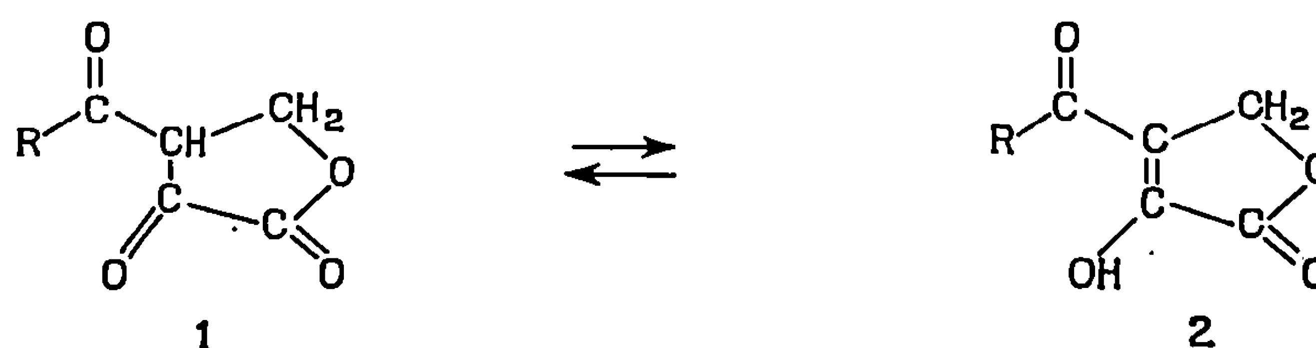
(6) Les composés obtenus dans ces réactions ont été isolés par chromatographie préparative et comparés à des échantillons authentique synthétisés par d'autres voies. Les composés (III), (IV), (V), (VI), 5, 6, 8 non cités jusqu'ici dans la littérature seront décrits dans un Mémoire ultérieur.

(Département de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Lyon,
Institut National des Sciences appliquées
de Lyon,
Service de Chimie organique,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.)

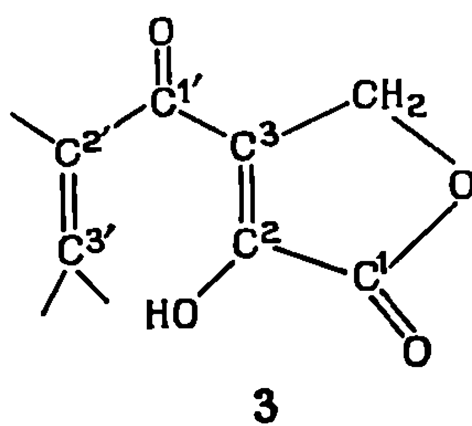
CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition nucléophile sur des systèmes cycliques insaturés : action de quelques amines primaires et secondaires sur l'hydroxy-2 (diméthyl-3'.3' propénoyl)-3 butène-2 olide-4.* Note (*) de MM. **Alain Caudet, Jacques Couquelet** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

Par addition 1.4 les amines secondaires réagissent sur l'hydroxy-2 (diméthyl-3'.3' propénoyl)-3 butène-2 olide-4 en formant des diénols dont la structure a été établie par R.M.N. et infrarouge. Dans les mêmes conditions les amines primaires conduisent à des β-aminocétones monoénoliques. Une configuration est proposée pour chaque type de composés.

Dans un précédent Mémoire l'un de nous ([1]) a décrit une méthode de synthèse permettant d'accéder aux oxo-2 acyl-3 butanolides-4, substances partiellement ou totalement énolisées :

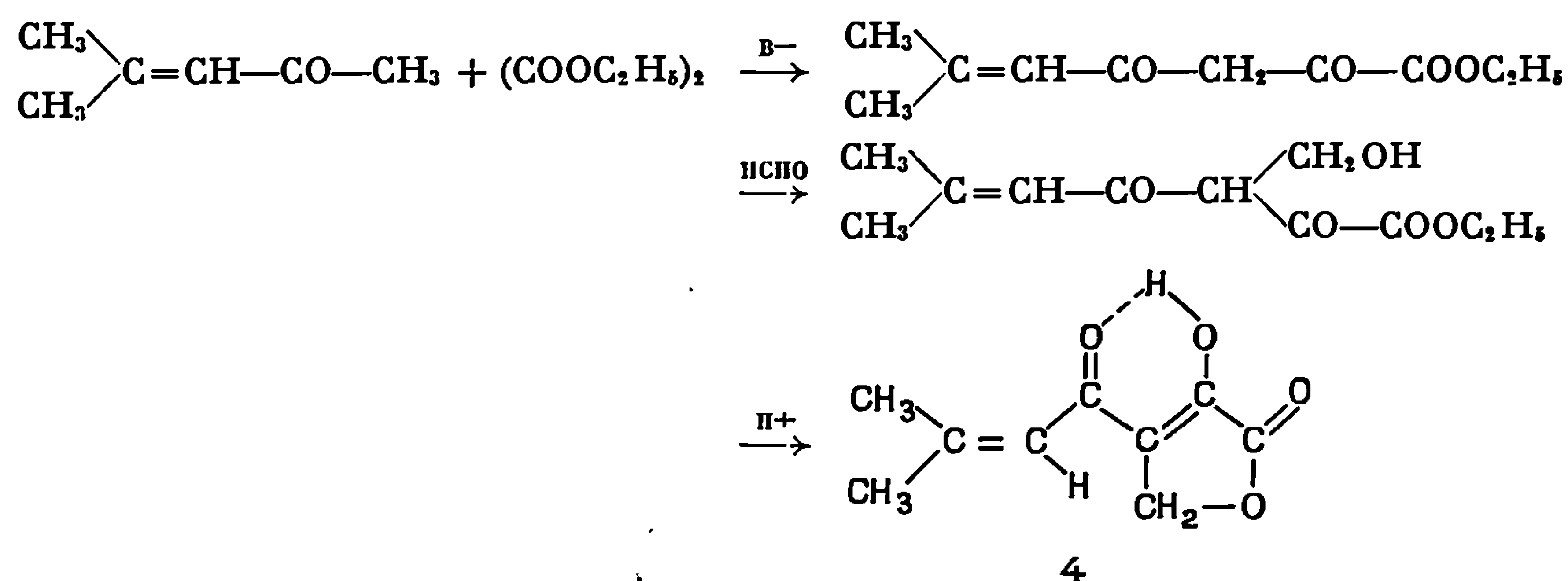


Par le choix de réactifs convenables, il est possible d'obtenir les buténolides 2 dans lesquels la chaîne R possède une insaturation en α du carbonyle. De tels substrats 3 possédant deux systèmes éthyléniques activés par un groupement attracteur d'électrons pouvaient se prêter à une attaque nucléophile au niveau du carbone 3' de la chaîne insaturée ou du carbone 3 du système buténolide :



Dans la présente Note nous rapportons les résultats que nous avons obtenus dans l'action de diverses amines primaires et secondaires sur l'hydroxy-2 (diméthyl-3'.3' propénoyl)-3 butène-2 olide-4. Cette lactone est préparée par condensation de Claisen entre l'oxyde de mésityle et l'oxalate diéthylique suivie d'une hydroxyméthylation du cétoester obtenu et

d'une cyclisation en milieu acide :



La structure énolique de 4 est prouvée par son spectre R. M. N. qui présente cinq signaux :

— 2,01 et $2{,}25.10^{-6}$ (doublet CH_3);

— $4{,}95.10^{-6}$ (singulet CH_2);

— $6{,}68.10^{-6}$ (multiplet CH);

— $7{,}03.10^{-6}$ (OH).

La position de la bande d'absorption ν_{OH} étalée entre 3 200 et 2 400 cm^{-1}, celle de la bande CO cétonique $\nu_{CO} = 1675$ cm^{-1} et le déplacement chimique du proton OH $\delta.10^{-6} = 7{,}03$ suggèrent une structure chélatée telle que 4. Cette configuration justifie d'ailleurs la stabilité de la forme énolique. Une hypothèse comparable a été avancée par Lalau-Kéraly et Nivière dans une série voisine ([3]).

Addition des amines au buténolide 4. — *a*. Les amines secondaires (diéthylamine, morpholine, pipéridine) attaquent le buténolide au niveau de la chaîne propénylique en conduisant à des diénols 5 dont la structure a été établie par examen de leurs spectres infrarouges et de R. M. N.; le tableau I en indique les caractéristiques principales.

Les spectres infrarouges des dérivés 5 présentent deux bandes éthyléniques ($\sim$ 1640-1590 cm^{-1}) et une seule bande CO, la position de cette dernière étant en accord avec un carbonyle lactonique ($\nu_{CO} \sim 1\,740$ cm^{-1}).

Les spectres de R. M. N. présentent un seul pic méthylénique d'intensité 2 et un pic vinylique d'intensité 1. On note en outre, entre 9 et 10.10^{-6}, un pic d'intensité 2 attribuable aux protons OH; la position de ce signal sug-

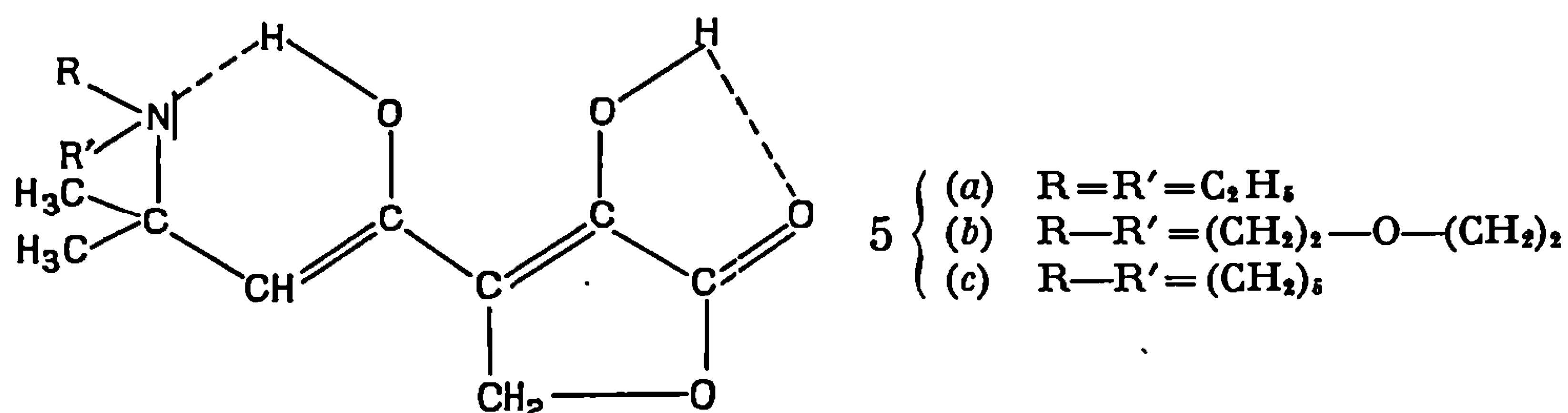


TABLEAU I.

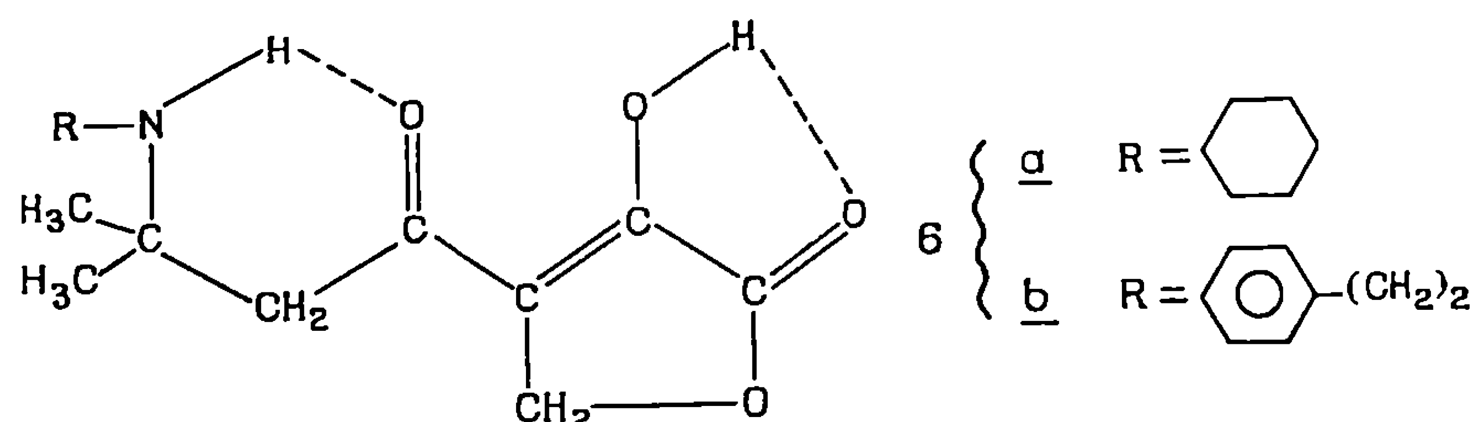
	ν (cm⁻¹) (*).			δ.10⁻⁶ (**).			
	OH.	C=O.	C=C.	CH_3 > C. CH_3	CH_2.	—CH=.	OH.
5 *a*.....	3 200 à 2 400	1745	1645 / 1600	1,92 / 2,20	5,02	5,98	9,20
5 *b*.....	3 200 à 2 400	1740	1640 / 1580	1,95 / 2,23	5,02	6,32	9,80
5 *c*.....	3 200 à 2 400	1740	1640 / 1590	1,94 / 2,22	5,01	6,60	9,50

(*) *Spectres infrarouges :* Appareil « Beckman » I.R. 8. Pastilles de bromure de potassium

(**) *Spectres de R.M.N. :* Appareil « Varian » A 60, solvant : Chloroforme deutérié, référence interne : tétraméthylsilane.

gère là encore, une structure chélatée confirmée par ailleurs par le spectre infrarouge ($\nu_{OH} \sim 3\ 200$-$2\ 400\ cm^{-1}$, $\nu_{CO} \sim 1\ 740\ cm^{-1}$).

b. Les amines primaires (cyclohexylamine, phényléthylamine) conduisent préférentiellement aux monoénols 6 :



Les spectres de R. M. N. de ces produits ne présentent plus de protons vinyliques mais un singulet d'intensité 2 aux environs de $2,5.10^{-6}$. Le tableau II rassemble les caractéristiques des spectres infrarouge et de R. M. N. des produits 6.

TABLEAU II.

	ν (cm⁻¹.			
	OH.	C=O cétonique.	C=O lactonique.	C=C.
6 *a*...............	3 200 à 2 300	1650	1725	1580
6 *b*...............	3 200 à 2 300	1650	1735	1600

	δ.10⁻⁶			
	CH_3 > C CH_3	CH_2—O—CO.	CH_2—CO.	OH. NH.
6 *a*.................	1,82 / 2,12	4,70	2,53	8 et 7,2
6 *b*.................	1,82 / 2,12	4,75	2,50	Masqué par Ph

La différence de comportement entre les amines primaires et secondaires peut être attribuée à la stabilisation de la forme cétonique 6 par l'établissement d'une liaison H entre l'hydrogène de l'amine et le groupe carbonyle cétonique. Cette configuration est d'ailleurs en accord avec le déplacement chimique observé pour les protons NH et OH. Une telle situation est à rapprocher de celle signalée pour justifier la stabilité des esters β-aminocrotoniques de configuration *trans* [3] et des β-énaminocétones *cis* du type R—CO—CH=CH—NHR' [4].

TABLEAU III.

	Formule brute.	(1).		Analyse élémentaire. C %.	H %.	N %.	F (°C).	Rdt %.	(2).
5 *a*...	$C_{13}H_{21}O_4N$	255	Calc.	61,18	8,23	5,49	140	78	EtOH (1/5) + *i*Pr-O-*i*Pr (4/5)
			Tr.	61,15	8,42	5,45			
5 *b*...	$C_{13}H_{19}O_5N$	269	Calc.	57,99	7,06	5,21	144	80	Benzène
			Tr.	58,02	6,98	5,14			
5 *c*...	$C_{14}H_{21}O_4N$	267	Calc.	62,92	7,87	5,24	124	78	Acétate d'éthyle
			Tr.	63,34	8,17	4,86			
6 *a*...	$C_{15}H_{23}O_4N$	281	Calc.	64,06	8,18	4,98	138	80	Acétone
			Tr.	63,97	8,43	4,83			
6 *b*...	$C_{17}H_{21}O_4N$	303	Calc.	67,33	6,93	4,62	129	90	Acétate d'éthyle
			Tr.	67,42	7,01	4,39			

(1) Poids moléculaire.
(2) Solvant de recristallisation.

Tous les produits obtenus présentent des analyses élémentaires correctes, les résultats de ces dernières et quelques caractéristiques physiques sont indiqués dans le tableau III.

(*) Séance du 16 février 1970.

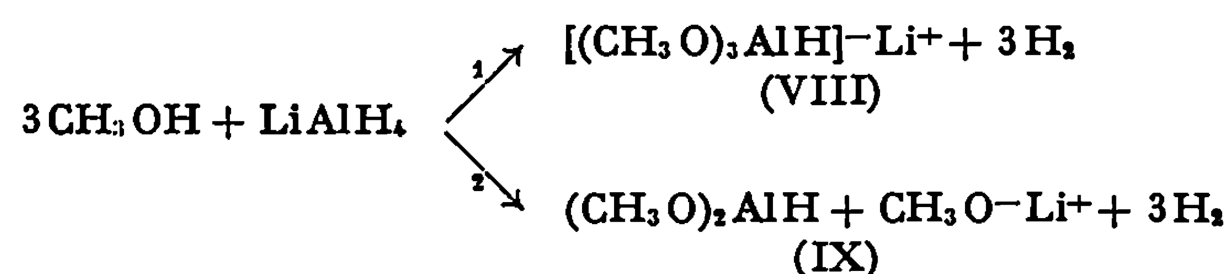
(1) J. Couquelet et P. Tronche, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2015.
(2) F. Lalau-Keraly et P. Nivière, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6374.
(3) J. C. Chalchat, F. Théron et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(4) (*a*) M. L. Filleux-Blanchard, H. Durand, M. T. Bergeon, F. Clesse, H. Quiniou et G. J. Martin, *J. Mol. Struct.*, 3, 1969, p. 351; (*b*) J. Dabrowski et J. Terpinski, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1117; (*c*) J. Dabrowski et J. Terpinski, *Rocz. Chem.*, 41, 1967, p. 697.

(*Faculté de Médecine et de Pharmacie, Laboratoire de Pharmacie chimique, boulevard Winston-Churchill, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme;*
Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique IV, 17 ter, rue Paul-Collomp, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme;
Groupe de Recherche sur la Réactivité des Systèmes insaturés.)

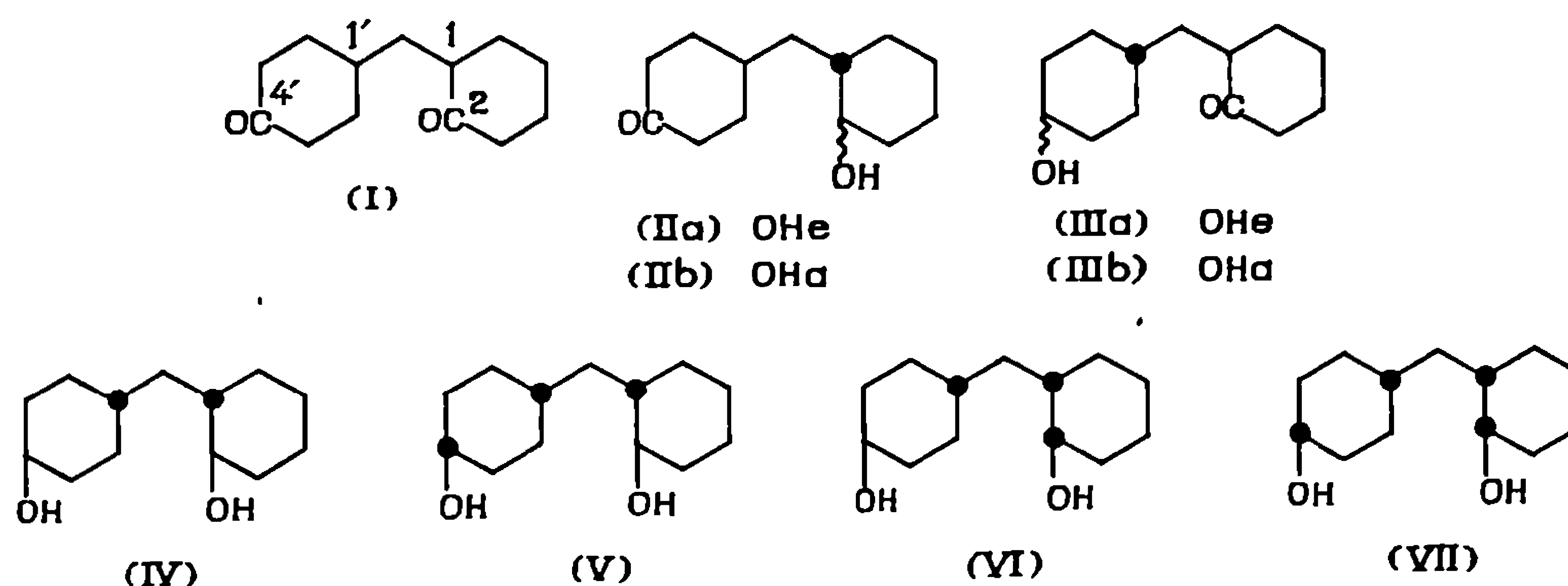
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction des cétones cyclaniques par les alcoxyhydrures d'aluminium et de lithium.* Note (*) de MM. **Jean-Max Bec** et **Jean Huet**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction du dioxo-2.4′ dicyclohexylméthane par les hydrures complexes conduit à envisager la structure diméthoxyhydrure d'aluminium pour le produit résultant de l'action du méthanol sur l'hydrure double d'aluminium et de lithium dans le tétrahydrofuranne.

Au cours de l'étude de la réduction du dioxo-2.4′ dicyclohexylméthane (I), nous avons été amenés à utiliser des alcoxyhydrures d'aluminium et de lithium obtenus par action d'un alcool sur l'hydrure double de lithium et d'aluminium. Si on admet généralement ([1]) qu'avec le méthanol il se forme un triméthoxyhydrure d'aluminium et de lithium (VIII) (équation 1) nous pensons que le produit formé correspond en fait au diméthoxyhydrure d'aluminium (IX) (équation 2) lorsque la réaction est effectuée dans le tétrahydrofuranne; un équilibre entre les formes (VIII) et (IX) n'est pas à exclure.



La réduction de la dicétone (I) par addition de 30 % de la quantité théorique d'hydrure (IX) nécessaire pour réduire complètement les deux groupements carbonyle conduit après hydrolyse à un mélange formé de dicétone (I) (61 %), de quatre cétols (26 %) et de quatre glycols (13 %) déjà étudiés ([2]).



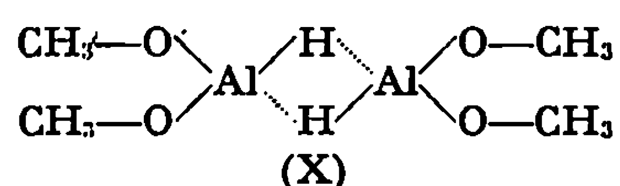
C — 74.

En se référant aux atomes d'hydrogène en 1, 2, 1' et 4', les cétols présentent les configurations *trans* (II *a*), *cis* (II *b*), *trans* (III *a*), *cis* (III *b*) et les glycols les configurations *trans-trans* (IV) *trans-cis* (V), *cis-trans* (VI) et *cis-cis* (VII).

Les pourcentages relatifs des produits formés au cours de cette réduction sont rassemblés dans le tableau suivant :

Cétols : 66 %.				Glycols : 34 %.			
(II *a*)	(II *b*)	(III *a*)	(III *b*)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)
4	9	33	20	6	5	12	11

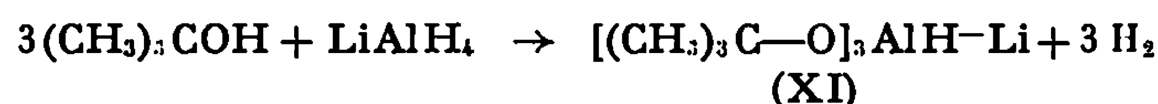
On constante que le groupement carbonyle situé en 4' est réduit plus facilement que celui situé en 2. La formation de glycols (34 %) peut s'expliquer si l'on admet que dans le tétrahydrofuranne l'hydrure (IX) est sous forme de dimère (X) comme le sont les alcoylboranes ([3]).



(X)

Le monomère (IX), libéré après la réduction d'un groupement carbonyle, peut réduire un deuxième groupement fonctionnel se trouvant à proximité. Après réduction complète de la dicétone (I) nous avons obtenu les mêmes pourcentages relatifs des glycols (IV), (V), (VI) et (VII) que précédemment.

La structure (IX) nous permet d'expliquer les résultats obtenus lors de la réduction d'une cyclohexanone substituée par l'hydrure de lithium et d'aluminium, par l'hydrure (IX) et par le tri-(tert-butoxy) hydrure d'aluminium et de lithium (XI).



$$3(CH_3)_3COH + LiAlH_4 \rightarrow [(CH_3)_3C{-}O]_3AlH{-}Li + 3\,H_2$$
(XI)

On devrait observer une variation continue des propriétés lorsque l'on remplace les atomes d'hydrogène par des groupements alcoxy : méthoxy pour l'hydrure (VIII), tert-butoxy pour l'hydrure (XI); l'examen du tableau suivant montre qu'il n'en est rien.

Cétone.	$LiAlH_4$ (*).	$LiAlH_4$ + 3 CH_3OH (*) (IX).	$LiAlH_4$ + 3 $(CH_3)_3C{-}OH$ (*) (XI).
(II *a*)	(IV) 76	(IV) 55	(IV) 76
(III *a*)	(IV) 65	(IV) 30	(IV) 66
Méthyl-2 cyclohexanone ([4])	75	31	70
Tert-butyl-2 cyclohexanone ([4])	42	36	46

(*) Pourcentage d'alcool *trans* obtenu par réduction de la cétone.

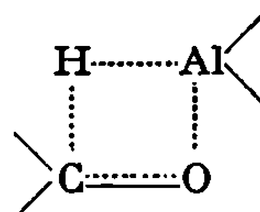
Des résultats semblables ont été obtenus à partir des cétols (II *b*) et (III *b*) et à partir du monodioxolanne-4′ de la dicétone (I).

Si l'on remarque que la structure proposée (IX) s'apparente à celle de l'hydrure d'aluminium AlH_3, on doit pouvoir observer dans certains cas un comportement semblable pour ces deux composés. Ainsi la réduction de la cyclopentène-2 one-1 par l'hydrure d'aluminium donne des produits d'addition 1-2 alors qu'avec l'hydrure double de lithium et d'aluminium on obtient des produit d'addition 1-4 [5]. L'examen du tableau suivant qui rassemble les pourcentages des produits formés dans la réduction de la cyclopentène-2 one-1 permet de rapprocher l'hydrure double de lithium et d'aluminium et l'hydrure (XI) d'une part, l'hydrure d'aluminium et le diméthoxyhydrure d'aluminium (IX) d'autre part.

	Réducteurs.			
Produits.	([a]).	([b]).	([c]).	([d]).
Cyclopentène-2 ol-1	14	90	90,5	0
Cyclopentanone et cyclopentanol..........	86	10	9,5	100

([a]) $LiAlH_4$.
([b]) AlH_3.
([c]) $LiAlH_4 + 3\,CH_3OH$ (IX).
([d]) $LiAlH_4 + 3\,(CH_3)_3COH$ (XI).

L'addition 1-2 est due au caractère électrophile marqué du métal de l'hydrure d'aluminium, ce qui entraîne un intermédiaire à quatre centres.



L'hydrure (IX) ayant une structure voisine de celle de l'hydrure d'aluminium réagira comme lui; une structure de type ionique (VIII) conduirait à un résultat intermédiaire entre celui de l'hydrure de lithium et d'aluminium et celui de l'hydrure (XI).

La réduction des amides tertiaires en amines [6] peut être expliquée de la même manière. Ces composés sont facilement réduits par l'hydrure d'aluminium et par l'hydrure (X) alors que l'hydrure de lithium et d'aluminium les réduit plus difficilement et l'hydrure (XI) pas du tout. Dans ce cas, une attaque électrophile par l'aluminium permet le transfert d'un ion hydrure.

La structure proposée diméthoxyhydrure d'aluminium (IX) pour le produit résultant de l'action du méthanol sur l'hydrure de lithium et d'aluminium permet donc d'expliquer les propriétés réductrices particulières

de cet hydrure, et de confirmer la structure (XI) du tri-(tert-butoxy) hydrure d'aluminium et de lithium parfois mise en doute [(4), (7)].

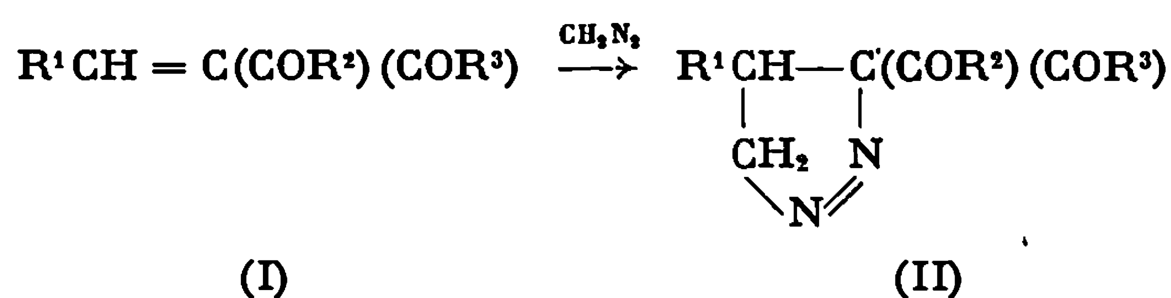
(*) Séance du 2 mars 1970.
(1) H. C. Brown et C. J. Shoaf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1079.
(2) J. M. Bec et J. Huet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 964.
(3) H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, Inc., New York, N. Y., 1962, p. 196.
(4) H. C. Brown et H. R. Deck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5620.
(5) H. C. Brown et H. M. Hess, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2206.
(6) H. C. Brown et Nung Min Yoon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1464.
(7) D. C. Ayres et R. Sawdaye, *Chemical Communications*, 1966, p. 527.

(Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique IV,
École Supérieure de Chimie Industrielle
de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition du diazométhane sur quelques dicétones éthyléniques. Structure des diacyl-3.3 pyrazolines-1 obtenues. Réarrangement en N-acétylpyrazolines-2.* Note (*) de Mme RENÉE DANION-BOUGOT et M. ROBERT CARRIÉ, présentée par M. Henri Normant.

L'addition du diazométhane aux composés éthyléniques dont la double liaison est activée par deux groupements cétoniques géminés conduit aux diacyl-3.3 pyrazolines-1. En solution ces dernières présentent deux conformations en équilibre, dont les pourcentages relatifs sont déterminés par R. M. N. Lorsque l'un des substituants acyles est le groupement acétyle, elles peuvent s'isomériser en N-acétyl-acyl-3 pyrazolines-2.

1. L'addition d'une quantité équimoléculaire de diazométhane aux composés éthyléniques (I), réalisée en solution éthérée et à la température ambiante, conduit quantitativement aux pyrazolines-1 de formule (II).



(I) avec $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=CH_3$ [(1), (2)] ou C_6H_5; $R^1=C_6H_5$, $R^2=CH_3$, $R^3=CH_3$ [(1), (3).] ou C_6H_5 (4) et $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$ (3).

Les spectres ultraviolets ($CHCl_3$), infrarouges (film liquide ou nujol) et de R. M. N. ($CDCl_3$) confirment la structure (II) et l'orientation univoque de la cycloaddition (tableau I).

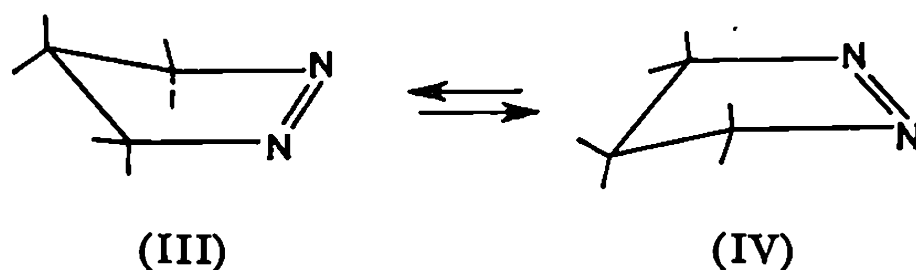
TABLEAU I.

R^1	CH_3.	CH_3.	C_6H_5 (*).	C_6H_5 (*).	C_6H_5 (*).
R^2	CH_3.	CH_3.	CH_3.	CH_3.	C_6H_5.
R^3	CH_3.	C_6H_5.	CH_3.	C_6H_5.	C_6H_5.
F (°C)	Huile	Huile	95	74	120
U. V. λ_M (nm)	329	325	328	333	335
U. V. ε_M	230	170	160	295	460
I. R. (cm⁻¹) $\nu_{C=O}$	1728	–	1727 et 1696	1719 et 1676	1668
I. R. (cm⁻¹) $\nu_{N=N}$	1538	–	1545	1549	1555
R. M. N. δ(10⁻⁶) (TMS). $COCH_3$	2,29 et 2,40	2,31	1,81 et 2,40	2,43	–
A	2,82	3,29	4,13	4,34	4,70(**)
B	4,58	Signaux à 4,54, 4,56 et 4,60	4,64	4,86	4,96
X	4,31		5,05	5,07	5,16
J (c/s). $\lvert J_{AB}\rvert$	17,8	–	18,1	18,4	17,6
$\lvert J_{AX}\rvert$	7,7	–	8,3	8,1	7,0
$\lvert J_{BX}\rvert$	4,5	–	3,7	3,3	3,5

(*) Composés recristallisés dans le mélange éther/éther de pétrole.

(**) Système ABC évalué dans l'approximation ABX.

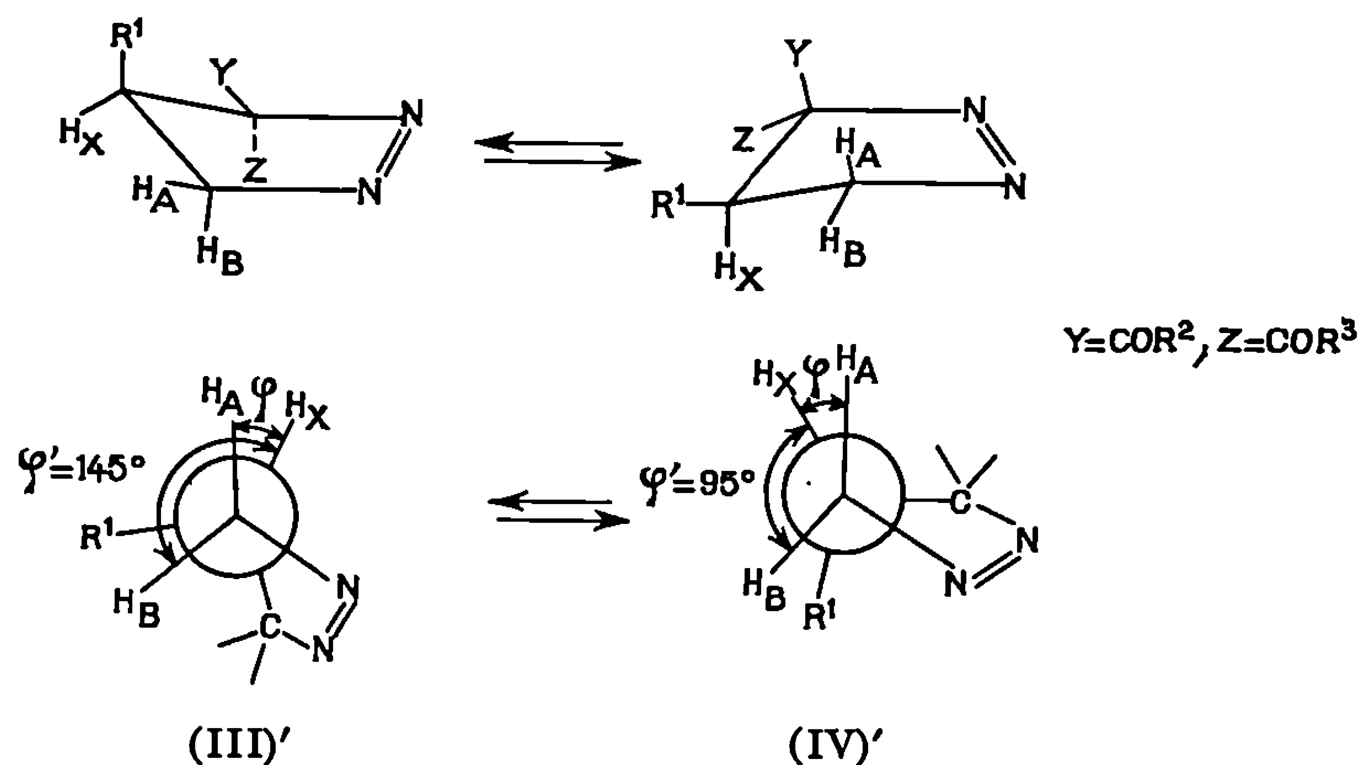
2. Crawford, Mishra et Dummel ([5]) admettent pour les pyrazolines-1 l'existence d'un équilibre conformationnel (III) ⇌ (IV). Mc Greer et ses collaborateurs [([6]), ([7])], en utilisant la courbe de Karplus ([8]), ont calculé que l'angle des deux plans dans ces conformations est légèrement inférieur à 25°. Nous avons vérifié l'existence d'un tel équilibre et évalué



(III) (IV)

les proportions relatives des deux conformères (III)' et (IV)' correspondant aux diverses pyrazolines (II) étudiées.

Les constantes de couplage J_{AX} et J_{BX} observées (tableau I) sont très différentes. D'après la courbe de Karplus ce résultat implique l'existence d'un équilibre conformationnel entre (III)' et (IV)' et permet le calcul approximatif du rapport des concentrations (III)'/(IV)'. En effet, les conformations (III)' et (IV)' présentent le même J_{AX} (angle dièdre φ des plans $H_XC_4C_5$ et $C_4C_5H_A = 25°$, pour ces deux conformations). Par contre, les valeurs de J_{BX} sont différentes pour les deux conformères, J_{BX} (III)' et J_{BX} (IV)' correspondant respectivement à des angles dièdres $\varphi' = 145$ et 95° (φ' = angle dièdre de $H_XC_4C_5$ avec $C_4C_5H_B$). La courbe de Karplus doit être translatée suivant l'axe des J pour tenir compte de l'influence des substituants des carbones 3 et 4 ([9]). La valeur expérimentale de J_{AX} permet d'évaluer cette translation ΔJ. La courbe ainsi obtenue donne les



(III)' (IV)'

valeurs théoriques de J_{BX} correspondant aux conformations (III)' et (IV)'. Le pourcentage x de (IV)' à l'équilibre est alors calculé à l'aide de la relation

$$100\, J_{BX} \text{ (expérimental)} = x\, J_{BX} \text{ (IV)'} + (100 - x)\, J_{B} \text{ (III)'}.$$

Les résultats sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II.

R^1	CH_3.	C_6H_5.	C_6H_5.	C_6H_5.
R^2	CH_3.	CH_3.	CH_3.	C_6H_5.
R^3	CH_3.	CH_3.	C_6H_5.	C_6H_5.
ΔJ (c/s)	1,2	1,8	1,6	0,5
J_{BX} (III)′ (c/s)	7,4	8,0	7,8	6,7
J_{BX} (IV)′ (c/s)	1,0	1,6	1,4	0,3
(III)′ (%)	55	35	30	45
(IV)′ (%)	45	65	70	55

Les valeurs ainsi calculées ont un caractère purement indicatif, étant donné les approximations faites. Cependant, l'existence d'un équilibre conformationnel avec une préférence soit pour (III)′, soit pour (IV)′, a été vérifiée en étudiant les variations de J_{AX} et J_{BX} en fonction de la température. Lorsque $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$, un abaissement de température augmente la concentration à l'équilibre de la conformation la plus stable (III)′, et conduit ainsi à un accroissement de J_{BX} (5,5 c/s à — 36°C), tandis que J_{AX} reste constant. Lorsque $R^1 = R^3 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$, la conformation (IV)′ étant la plus stable, J_{BX} diminue avec la température (2,3 c/s à — 22°C), pendant que J_{AX} demeure constant.

3. Dans un précédent Mémoire ([10]) nous avons signalé et étudié le réarrangement des acétyl-3 alcoxycarbonyl-3 pyrazolines-1 sous l'influence du diazométhane ou des amines secondaires. Dans les mêmes conditions, lorsque $R^2 = CH_3$, les pyrazolines-1 (II) conduisent aux N-acétyl acyl-3 pyrazolines-2, dont la structure est vérifiée à l'aide des données spectroscopiques U. V., I. R. et de R. M. N.

$R^1=R^3=CH_3$ (F 40°); $R^1=C_6H_5$, $R^3=CH_3$ (F 98°); $R^1=R^3=C_6H_5$ (F 128-129°).

En conclusion, l'existence, en solution, d'un équilibre entre deux conformations est établi pour les pyrazolines-1 étudiées. Ce fait est essentiel pour la discussion ultérieure des résultats relatifs à la thermolyse des composés (II). Enfin il a été montré que les pyrazolines (II) peuvent s'isomériser sous l'influence d'agents basiques.

(*) Séance du 2 mars 1970.

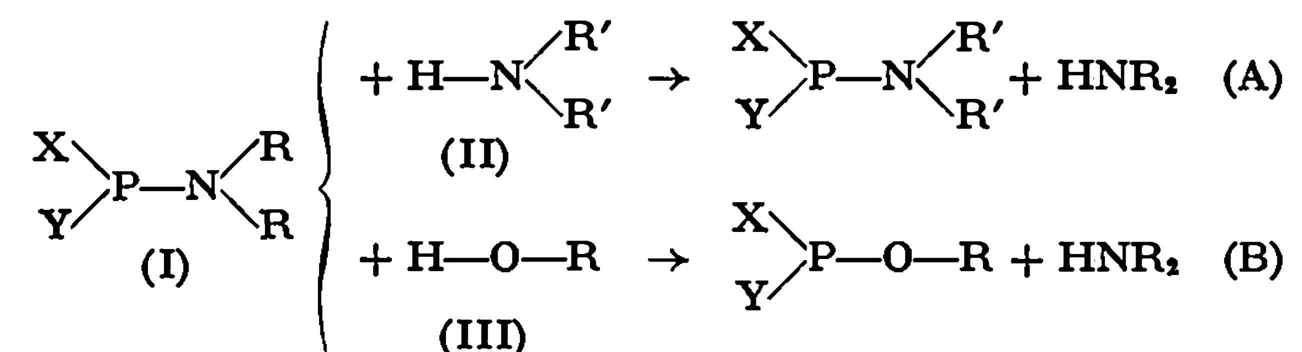
([1]) E. KNOEVENAGEL et W. RUSCHHAUPT, *Chem. Ber.*, 31, 1898, p. 1026.
([2]) B. D. WILSON, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 314.
([3]) E. F. PRATT et E. WERBLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4638.
([4]) E. KNOEVENAGEL et A. ERLER, *Chem. Ber.*, 36, 1903, p. 2131.
([5]) R. J. CRAWFORD, A. MISHRA et R. J. DUMMEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3959.
([6]) D. E. MC GREER, N. W. K. CHIU, M. G. VINJE et K. C. K. WONG. *Can. J. chem.*, 43, 1965, p. 1407.
([7]) D. E. MC GREER et WEH SAI WU, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 461 et réf. citées.
([8]) M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 11; *J. Phys. Chem.*, 64, 1961, p. 1793.
([9]) R. U. LEMIEUX, J. D. STEVENS et R. R. FRASER, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 1955.
([10]) R. DANION-BOUGOT et R. CARRIÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4241.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
35-Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cinétique des réactions d'échange des aminophosphines : transamination, alcoolyse.* Note (*) de MM. **Louis Lafaille, Ferdinand Mathis** et **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs étudient la cinétique des réactions d'alcoolyse et de transamination de la liaison P_{III}—N en fonction de la basicité des amines et des substituants du phosphore.

Les aminophosphines ou les aminoalcoxyphosphines (I) donnent lieu à des réactions d'échange par transamination (A) ou par alcoolyse (B)



(X et Y peuvent être des restes alcoyles ou des restes alcoxyle).

Le stade initial de ces réactions peut être l'attaque nucléophile de l'atome d'azote du réactif (II) ou de l'atome d'oxygène du réactif (III) sur l'atome de phosphore de I, ou bien la protonation de l'atome d'azote lié à l'atome de phosphore dans I ou du phosphore lui-même, ou encore un processus concerté.

Pour choisir entre ces mécanismes nous avons entrepris d'étudier la vitesse des réactions des types A et B en faisant varier la nature de l'amine secondaire II, celle des substituants R portés par l'atome d'azote de (I), et celle des substituants X et Y portés par l'atome de phosphore. Le cas de l'alcoolyse a été ébauché ([1]) et sera étudié ultérieurement.

La présente Note donne les premiers résultats de l'étude de l'action de quelques amines secondaires (au sens large) sur quelques composés du type (I). Chaque fois que l'on a pu mesurer la vitesse de la réaction, il est apparu que celle-ci est d'ordre 2.

Les données du tableau I sont en accord avec le premier des mécanismes cité plus haut. La constante de vitesse de la réaction croît lorsque le caractère basique ou nucléophile de l'atome d'azote du composé (II) croît; si cet azote est trop peu basique, la réaction est trop lente pour pouvoir être suivie dans les conditions utilisées.

Nous avons étudié par ailleurs l'influence de la structure du réactif I sur la vitesse de la réaction avec la pyrrolidine.

TABLEAU I.

Action de $\begin{array}{l}CH_2—O\\ |\\ CH_2—O\end{array}\!\!>\!P—N\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}$ *sur quelques amines secondaires* $H—N\!<\!\begin{array}{l}R\\ R'\end{array}$

(concentration initiale des deux réactifs 0,71 mole/l, solvant : décaline)

RR'NH.	pK_B.	Ordre total de réaction.	$t_{1/2}$ à $t_{1/2}$ 60°C.	70°C.	Énergie d'activation (kcal-mole⁻¹).	Constante D absolue de réaction (mole⁻¹-l.h⁻¹).
$H—N\!<\!\begin{array}{l}CH_2—CH_2\\ CH_2—CH_2\end{array}$ pyrrolidine	2,7	2	4 h 26 mn	3 h 45 mn	2,4	12,5
$H—N\!<\!\begin{array}{l}CH_2—CH_2\\ CH_2—CH_2\end{array}\!\!>\!O$ morpholine	5,6	2	8 h	5 h 10 mn	9,9	$5,46.10^5$
$H—N\!<\!\begin{array}{l}C_6H_5\\ CH_3\end{array}$ N-méthyl-aniline	9,2	Réaction très lente et impossible à suivre dans les conditions utilisées				
$H—N\!<\!\begin{array}{l}CH=CH\\ CH=CH\end{array}$ pyrrole	13,6					

TABLEAU II.

Action de quelques aminophosphines sur la pyrrolidine.

Réactif I.	T (°C).	Solvant.	Concentration.	*t.* 10 %.	20 %.	Méthode de dosage employée.
$\begin{array}{l}CH_2—O\\ CH_2—O\end{array}\!\!>\!P—N\!<\!\begin{array}{l}CH=CH\\ CH=CH\end{array}$	30	Décaline	$2,96.10^{-2}$	–	8 mn	Infrarouge
$\begin{array}{l}CH_2—O\\ CH_2—O\end{array}\!\!>\!P—N\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}$	60	»	71.10^{-2}	0 h 45 mn	1 h 30 mn	Chimique
$\begin{array}{l}C_6H_5\\ C_6H_5\end{array}\!\!>\!P—N\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}$	60	»	71.10^{-2}	14 h	–	»

L'aminolyse du pyrrolo-2 dioxaphospholane-1.3.2 est particulièrement rapide; ceci suggère l'explication suivante : dans la liaison P—N l'orbitale occupée par les électrons du doublet de l'azote est une combinaison de l'orbitale « basique » de ce dernier et de l'une des orbitales vacantes de l'atome de phosphore.

Cette liaison « donneur-accepteur » est relativement forte lorsque l'atome d'azote n'est pas conjugué par ailleurs; si, par contre, cet atome est engagé dans le système aromatique du pyrrole, la fonction d'onde correspondant à cette liaison a une valeur négligeable au voisinage de l'atome de phosphore qui est alors plus sensible à une attaque nucléophile.

La comparaison entre l'action de la N-diméthylamino diphényl phosphine et celle du N-diméthylamino dioxaphospholane-1.3.2 sur la pyrrolidine donne à penser que la réaction est d'autant plus rapide que les substituants X et Y (schéma I) sont plus électronégatifs, diminuant ainsi la densité électronique sur l'atome de phosphore et facilitant l'attaque par un réactif nucléophile.

Cette étude sera étendue afin de contrôler et de compléter cette interprétation et en particulier de préciser le rôle du cycle dioxaphospholane [2].

TECHNIQUE UTILISÉE. — Nous avons suivi l'avancement de la réaction par dosage chimique, lorsqu'il se formait de la diméthylamine, cette dernière étant entraînée par un courant d'azote dans une solution titrée d'acide sulfurique.

L'action de la pyrrolidine sur le pyrrolo-2 dioxaphospholane-1.3.2 a été observée par spectrographie infrarouge en étudiant l'intensité de la bande de vibration ν_{NH} du pyrrole formé.

Le diméthylamino-2, dioxaphospholane-1.3.2 utilisé dans nos expériences ne contient pas de chlorhydrate de diméthylamine dosable. En effet, il a été montré [3] que les sels d'amine étaient susceptibles de catalyser certaines réactions d'alcoolyse.

(*) Séance du 16 mars 1970.

[1] R. BURGADA, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347; *Composés organiques du Phosphore*, Colloque National du C. N. R. S., 1965, Éd. du C. N. R. S., p. 107; *Colloque International du C. N. R. S.*, Paris, 1969 (à paraître); R. BURGADA, Mlle G. MARTIN et G. MAVEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2154.

[2] R. GREENHALGH et R. F. HUDSON, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1300; R. GREENHALGH, J. E. NEWBERY, R. WOODCOCK et R. F. HUDSON, *Chem. Comm.*, 1969, p. 22; F. H. WESTHEIMER, *Accounts Chem. Res.*, 1, 1968, p. 70.

[3] E. E. NIFANT'EV et N. L. IVANOVA, *Vest. Mosk. Univ. Khim.*, 23, 1968, p. 104 (*Chem. abst.*, 70, 1969, p. 2935 c).

(*Laboratoire de Chimie physique II*,
118, *route de Narbonne*,
31-*Toulouse*, *Haute-Garonne*
et *Laboratoire de Synthèse organique*,
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité thermique des chalcogénures d'argent et de cuivre liée à l'indice stœchiométrique.* Note (*) de MM. **René Routie** et **Jean Mahenc**, présentée par M. Georges Champetier.

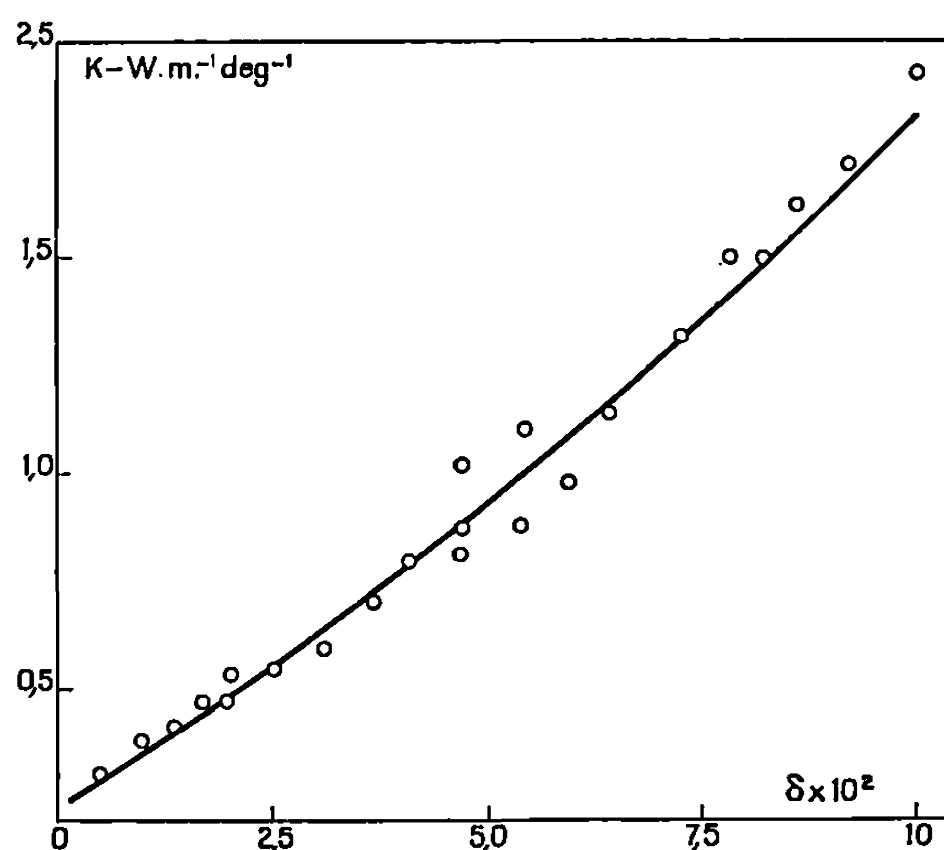
On propose une méthode de mesure de la variation de la conductivité thermique des chalcogénures d'argent et de cuivre en fonction de leur composition, définie par leur indice stœchiométrique.

Les chalcogénures d'argent et de cuivre sont caractérisés par une composition stœchiométrique variable, qui est fonction de l'atmosphère environnant le réseau cristallin. Il est donc correct de représenter ces composés par les symboles $Ag_{2+\delta}X$ et $Cu_{2-\delta}X$ (avec X = S, Se ou Te) : les chalcogénures d'argent possédant un excès d'argent métallique dissous sous forme d'ions et d'électrons, les chalcogénures cuivreux présentant, au contraire, un déficit en cuivre qui nécessite, pour satisfaire à la condition d'équilibre électrique interne, la formation de trous électroniques positifs. Le domaine d'homogénéité de la phase solide dépend, par ailleurs, de la température : ainsi, pour le sulfure d'argent, le terme δ atteint 20.10^{-4} à 200°C et 25.10^{-4} à 300°C (1); pour le sulfure cuivreux le terme δ est égal à 0,25 à 400°C (2).

La présence d'un gaz d'électrons (cas des chalcogénures d'argent) ou de trous électroniques positifs (cas des chalcogénures cuivreux) confère à ces cristaux des propriétés semi-conductrices de type (n) ou de type (p) Les différentes propriétés électriques [effet Seebeck (3), conductivité électrique [(4), (5)], effet Hall, etc.] sont alors étroitement liées à la concentration électronique du réseau, ou ce qui revient au même, à l'indice stœchiométrique.

La relation de Wiedemann-Frantz-Lorentz, suggère, *a priori*, de conclure à une variation de la conductivité thermique en fonction de la composition de ces chalcogénures d'argent et de cuivre. Une méthodes électrochimique, particulièrement simple, de variation de l'indice stœchiométrique de ces cristaux, due à C. Wagner [(1), (6)], consiste en la réalisation de piles réversibles de chaînes symboliques Ag—AgI—$Ag_{2+\delta}X$—Pt et Cu—CuI—$Cu_{2-\delta}X$—Pt, permettant de relier directement l'indice stœchiométrique à la force électromotrice. C'est à l'aide de tels montages que nous nous proposons de tracer les courbes de variations de la conductivité thermique en fonction de la composition des chalcogénures d'argent et de cuivre.

La mesure de la conductivité thermique de ces chalcogénures ne peut s'effectuer par application de la plupart des méthodes classiques. L'effet Peltier, couramment utilisé dans le cas des semi-conducteurs, nécessite l'emploi d'un courant électrique qui polarise ces composés (apparition de métal à la cathode et de soufre à l'anode). La méthode du signal thermique sinusoïdal entretenu se prête mal à la configuration géométrique des piles par suite de la présence des différents éléments de celles-ci (fils d'amenée



Conductivité thermique du séléniure de cuivre, à 400°C, en fonction de l'écart δ à l'indice stœchiométrique idéal.

du courant, électrodes, iodures, etc.). D'autre part, l'usage du vide, pour canaliser le flux thermique à travers les chalcogénures est à éliminer car il provoque une évolution irréversible de l'indice stœchiométrique par évaporation de soufre.

La méthode adoptée ici est basée sur l'établissement d'un régime permanent d'écoulement thermique à travers l'échantillon. On obtient ainsi un gradient thermique de quelques degrés dans un cylindre de chalcogénure métallique haut de trois à quatre centimètres. Dans un premier temps, par un montage potentiométrique, on fixe la valeur de la différence de potentiel de la pile, puis on établit le gradient thermique, et on repère à l'aide de plusieurs thermocouples les températures en plusieurs points du chalcogénure. Pour chaque valeur de la composition, on est ainsi conduit à la mesure du rapport de la conductivité thermique au cœfficient d'échange entre le chalcogénure et le milieu extérieur. Une expérience supplémentaire est nécessaire pour apprécier ce coefficient d'échange et elle nécessite la connaissance des capacités calorifiques. La méthode que nous avons employée permet donc de suivre principalement l'évolution de la

conductivité thermique en fonction de l'évolution de la composition des chalcogénures d'argent et de cuivre (*voir* figure ci-jointe dans le cas du séléniure cuivreux à 400°C).

Il est possible de contrôler la validité des résultats expérimentaux en vérifiant que la mesure du rapport de la conductivité thermique au coefficient d'échange s'exprime linéairement en fonction de la conductivité thermique due aux électrons, calculée directement à partir de la relation de Wiedemann-Frantz-Lorentz. L'examen d'une telle caractéristique conduit, d'autre part, à la valeur de la conductivité thermique phonique, et permet également de vérifier la valeur expérimentale du coefficient d'échange.

La méthode proposée a été appliquée aux sulfures d'argent et de cuivre, au séléniure cuivreux et actuellement une étude est en cours sur le tellurure cuivreux.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1819.
(2) H. Rau, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 903.
(3) R. Routie et J. Mahenc, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1737.
(4) M. H. Hebb, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1609.
(5) S. Miyatani et S. Suzuki, *J. Fac. Sci.*, Niigata University, 1957, ser I. 1, p. 1.
(6) J. B. Wagner et C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1597.

(*Institut du Génie chimique
et Laboratoire d'Électrochimie
de la Faculté des Sciences de Toulouse,
118, route de Narbonne,
31-Toulouse-04,
Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption simultanée de l'oxygène et du propane sur le chromite de magnésium.* Note (*) de M. **Bernard Gillot** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par thermogravimétrie de l'adsorption du mélange oxygène-propane, avec de très faibles pressions d'oxygène par rapport à celles de propane, nous a conduits à envisager la formation d'un complexe du type $C_3H_7O_2$ qui serait le stade intermédiaire le plus lent de la réaction d'oxydation catalytique des hydrocarbures.

Il est suggéré par de nombreux auteurs tels que Schultze et Theile (1), Porkrovskii (2), Sosin (3) pour expliquer le mécanisme de l'oxydation catalytique des hydrocarbures, la formation et l'interaction de radicaux sous forme peroxyde. Ces radicaux qui sont engendrés sur la surface catalytique par adsorption des molécules de gaz constituent la phase intermédiaire la plus importante dans le processus de l'oxydation catalytique. Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence des faibles pressions d'oxygène au cours de l'adsorption du propane sur le chromite de magnésium dans le but de mettre en évidence l'existence d'une telle phase.

Les études d'adsorption du propane et de l'oxygène purs sur le chromite de magnésium ont fait l'objet de publications antérieures [(4), (5)].

Dans le cas du mélange propane-oxygène, nous avons effectué par la méthode thermogravimétrique des séries d'expériences pour lesquelles le rapport $P(O_2)/P(C_3H_8)$ est inférieur à 5.10^{-2}. Dans ces conditions la formation de dioxyde de carbone et d'eau n'intervient pas. Par contre, nous observons à partir de 200°C une grande influence des faibles pressions d'oxygène sur l'adsorption du propane, se traduisant par une augmentation importante de la quantité adsorbée par rapport à celle du propane pur (*fig.* 1). L'influence de la pression d'oxygène tend vers une limite pour une pression donnée d'hydrocarbure; par exemple, pour $P(C_3H_8) = 0{,}85$ Torr, $P(O_2) = 0{,}07$ Torr. En outre, la présence d'oxygène modifie la vitesse d'adsorption qui suit une loi de la forme $q = at^n$ ($n = 1/6$).

Ces résultats nous ont conduits à supposer la formation d'un complexe oxygéné du propane qui serait le stade intermédiaire de la réaction catalytique. Divers éléments sont en faveur de cette hypothèse.

a. Soit un rapport donné $P(O_2)/P(C_3H_8)$ (*fig.* 2) auquel correspond une certaine quantité adsorbée q_1, l'introduction d'une nouvelle pression de propane contaminée avec des traces d'oxygène provoque une augmentation de la quantité adsorbée q_2 plus importante qu'en l'absence d'oxygène (*fig.* 2). En outre, si l'on fait croître le rapport initial en augmentant $P(O_2)$ pour une pression donnée de propane, la quantité adsorbée q_1 varie dans le même sens que $P(O_2)$ et cela jusqu'à une pression corres-

pondant à la pression limite atteinte pour P (O_2) = 0,07 Torr et P (C_3H_8) = 0,85 Torr; en revanche, la quantité q_2 diminue. Ceci peut s'expliquer par l'action de plus en plus importante de complexe qui occupe initialement la majeure partie des sites d'adsorption empêchant celle du propane.

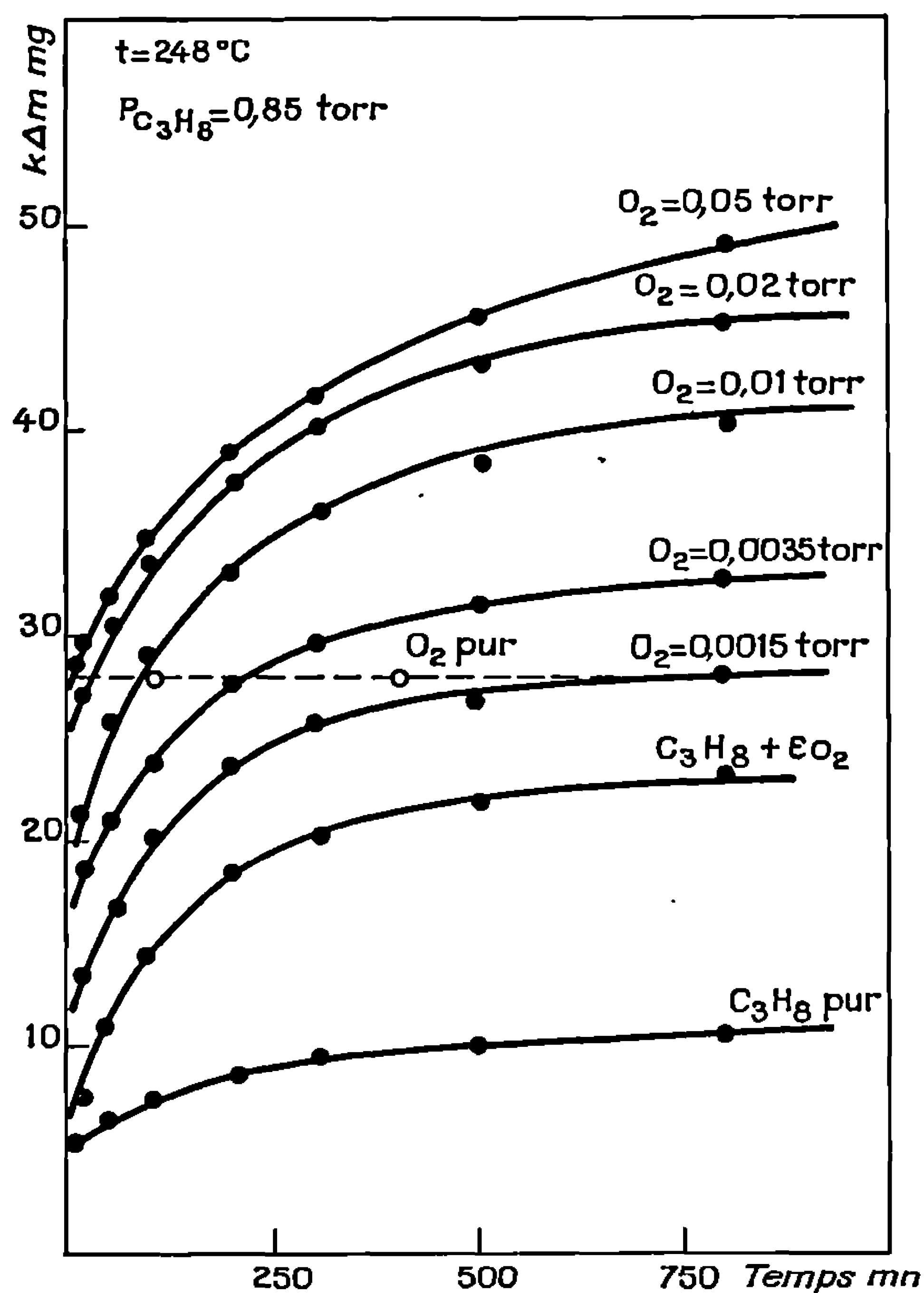


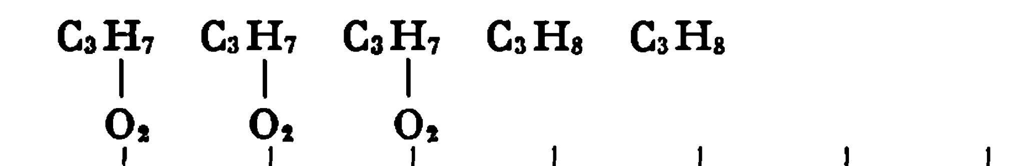
Fig. 1. — Courbes représentant la variation de masse en fonction du temps pour différentes pressions d'oxygène.

b. Notre étude montre que la quantité adsorbée diminue peu en fonction des températures croissant entre 200 et 300°C, ce qui apparaît également à l'examen de la courbe d'adsorption isobare de l'oxygène ([5]). Si l'on abaisse la température au-dessous de 190°C, la quantité d'oxygène chimisorbé décroît rapidement, entraînant également une diminution de la quantité du complexe formé.

Envisageons la présence de ce complexe sous la forme $C_3H_7O_2$. Le premier stade de sa formation est l'adsorption de l'oxygène sur les sites les plus actifs. Le second stade est celle du propane :

— d'une part sur les sites occupés par l'oxygène;

— d'autre part sur les sites restés libres.



Si l'on considère le nombre de sites à saturation de la molécule d'oxygène, soit 5.10^{14} par centimètre carré et le nombre de sites à saturation de la molécule de propane, soit 2.10^{14} par centimètre carré, on comprend que la présence d'oxygène augmente considérablement la quantité de propane adsorbée.

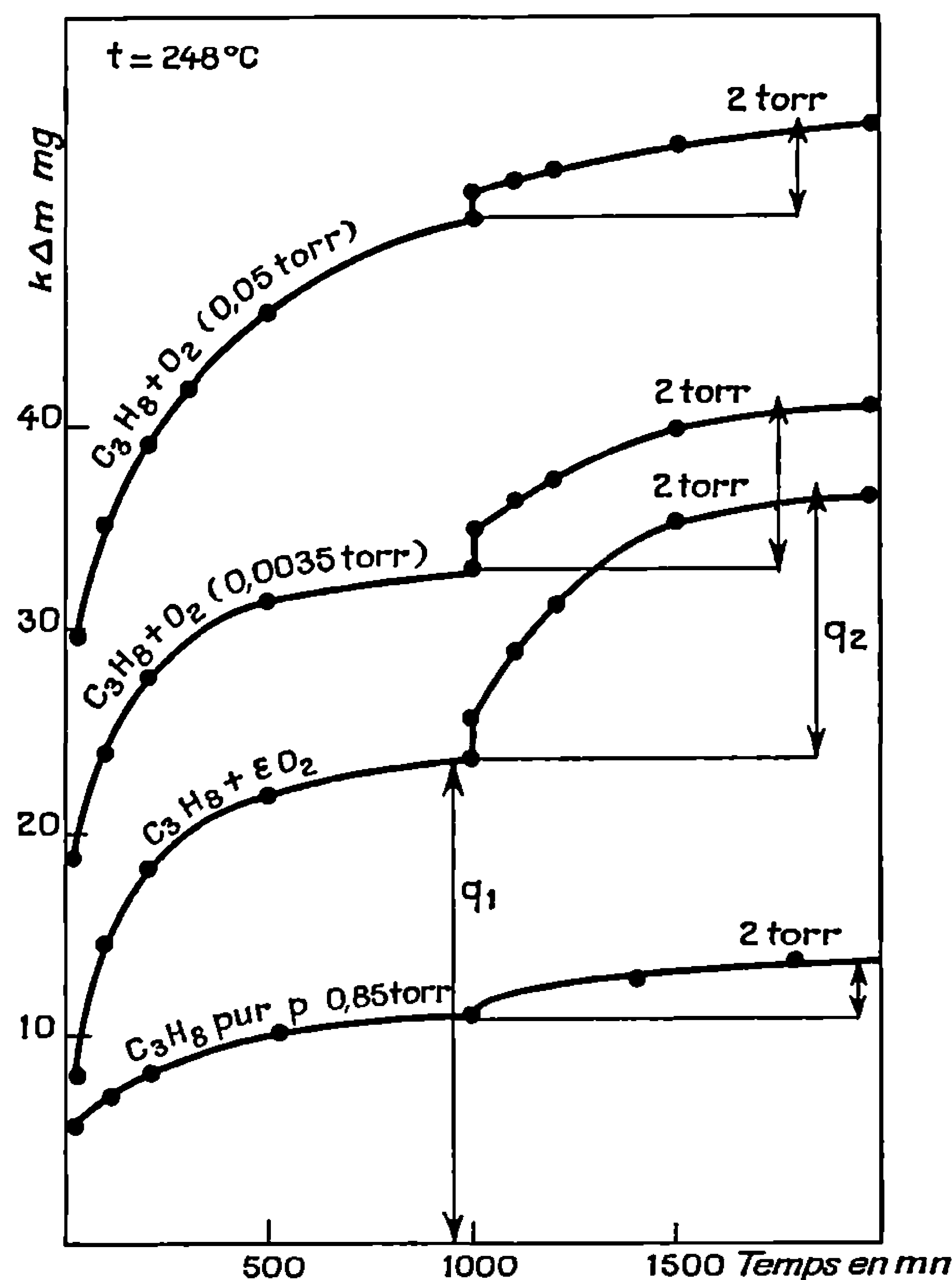
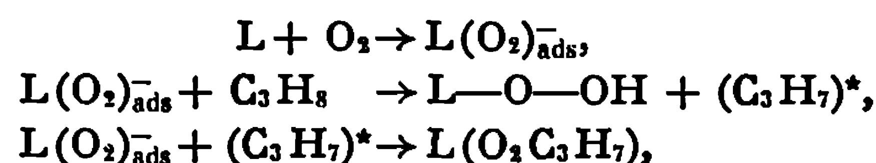


Fig. 2. — Courbes montrant l'augmentation d'adsorption observée quand on passe d'une pression de propane de 0,85 Torr à une pression de 2 Torr pour différentes pressions d'oxygène.

D'après des études comparables effectuées par l'école russe de Margolis, on peut d'une façon plus précise envisager le schéma d'oxydation suivant :



$$L + O_2 \rightarrow L(O_2)^-_{ads},$$
$$L(O_2)^-_{ads} + C_3H_8 \rightarrow L—O—OH + (C_3H_7)^*,$$
$$L(O_2)^-_{ads} + (C_3H_7)^* \rightarrow L(O_2C_3H_7),$$

L définissant le réseau superficiel.

Dans les conditions de la catalyse il y a destruction de ce complexe avec formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.

Les résultats obtenus par mesures de conductivité électrique et d'effet Seebeck montrent que, d'une part le propane pur est chimisorbé sous la forme $C_3H_8^+$ et que, d'autre, part la formation du complexe est lié à la dissociation de la molécule donnant naissance au radical $(C_3H_7)^*$ et à un atome d'hydrogène immédiatement fixés sur les $(O_2^-)_{ads}$.

Les résultats obtenus par thermogravimétrie et par conductivité s'interprètent donc en supposant la formation d'un complexe qui pourrait être le stade intermédiaire le plus lent de la réaction d'oxydation catalytique des hydrocarbures. Nous tenterons de confirmer son existence par des mesures de spectrométrie infrarouge.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) G. R. SCHULTZE et H. THEILE, *Erdöl u. Kohle*, 5, 1952, p. 552.
(2) V. A. POLAROVSKII, *Vspekhi Khim*, 25, 1956, p. 1446.
(3) S. L. SASIN et A. M. SLADLSOV, *Vspekhi Khim.*, 23, 1954, p. 377.
(4) B. GILLOT, M. MOREAU et Mme D. DELAFOSSE, *Comptes rendus* (à paraître).
(5) B. GILLOT, M. MOREAU et Mme D. DELAFOSSE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 656.

(Laboratoire de Recherches sur la Réaction des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique des centres paramagnétiques de V_2O_5 et de l'adsorption d'acide formique sur ces solides.* Note (*) de Mme **Maggy Kermarec** et M. **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les centres paramagnétiques de V_2O_5 sont attribués principalement à des ions V^{4+} pentacoordonnés, situés dans une pyramide à base carrée. L'adsorption de HCOOH aurait lieu sur des ions V^{4+} tétracoordonnés, situés dans des plans (100) de la surface du solide.

V_2O_5 est un composé présentant un défaut d'oxygène par rapport à la composition stœchiométrique. La neutralité électrique du réseau est assurée par la présence d'ions V^{4+} paramagnétiques.

Nous avons entrepris une étude des centres paramagnétiques de V_2O_5, dans le but de déterminer leur rôle éventuel dans la réaction de décomposition de l'acide formique au contact de ce solide. A cet effet, nous avons utilisé des masses de contact non stœchiométriques, ou dopées au titane ou au molybdène. Les notations suivantes concernent les préparations correspondant aux solides utilisés :

$V_2O_{5(M)}$ est obtenu par décomposition thermique sous air à 450°C de VO_3NH_4; $V_2O_{5(FB_4)}$ représente le produit résultant de la fusion à l'air à 700°C de $V_2O_{5(M)}$ et d'un traitement de broyage consécutif, d'une durée de 4 h. Les solides dopés au titane et au molybdène, correspondant à une concentration ionique de 3 %, sont obtenus par fusion de V_2O_5 en présence de TiO_2 ou de MoO_3. Ils sont notés respectivement $FB_4 + Ti^{4+}$ 3 % et $FB_4 + Mo^{6+}$ 3 %. Les spectres Debye-Scherrer relatifs à ces masses de contact présentent les raies fines de V_2O_5 caractéristiques de solides bien cristallisés.

Les expériences ont été réalisées sur des échantillons ayant subi un traitement préalable de désorption sous vide à 200°C, d'une durée de 30 mn. Le spectre de $V_2O_{5(M)}$ observé à 25°C ainsi que ceux des solides fondus et dopés comportent une seule raie dissymétrique d'allure lorentzienne, mettant ainsi en évidence l'anisotropie du facteur g. La forme de la raie observée provient de la superposition d'un grand nombre de raies individuelles correspondant à chacun des cristallites et dont les positions dépendent de l'angle formé par l'axe du cristallite et la direction du champ magnétique. Ces spectres dont la résolution est faible caractérisent un défaut paramagnétique situé dans un environnement à symétrie axiale et conduisent à deux valeurs du facteur g telles que $g_\perp > g_\parallel$. L'intensité du signal d'absorption suit la loi de Curie, ce qui implique une localisation de l'électron célibataire sur l'ion V^{4+} et la possibilité d'observer une structure hyperfine. Ainsi à — 170°C, le spectre

de $V_2O_{5(M)}$ comporte une structure hyperfine qui est cependant très mal résolue. Les résultats relatifs aux valeurs de $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, à la largeur de raie ΔH et à la concentration en spins non appariés I des solides étudiés, sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Échantillon.	ΔH (Gs).	$g_{\parallel}$.	$g_{\perp}$.	I (spins/g).10^{-19}.
$V_2O_{5(M)}$	97	1,944	2,00	2,9
FB_4	60	1,958	1,993	5,1
$FB_4 + Ti^{4+}$ 3 %	120	1,923	1,998	9,7
$FB_4 + Mo^{6+}$ 3 %	70	1,954	1,996	17,3

Dans le cas de l'ion V^{4+} dispersé dans une matrice de Na_2O-B_2O_3, Hecht et Johnstone (1) ont présenté un calcul théorique du facteur g qui permet de situer l'ion V^{4+} dans un environnement présentant un axe de symétrie d'ordre 4. Ce résultat a été confirmé par Takahashi et coll. (2) dans le cas de V_2O_5 dispersé sur une alumine.

Afin de mieux comprendre l'environnement de l'ion V^{4+}, nous rappelons brièvement les données principales de la structure de V_2O_5. Selon Bachmann (3) le réseau de V_2O_5 est constitué de feuillets (010) comportant des doubles bipyramides à base triangulaire qui forment des chaînes parallèles à la direction (001). La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons du type Van der Waals.

Nous pensons que parmi les cinq atomes d'oxygène coordonnés à l'atome de vanadium, quatre peuvent être considérés comme étant coplanaires puisque l'écart de ces atomes, de part et d'autre d'un plan (010), est de 0,011 Å. En conséquence, nous admettrons, en première approximation, que l'atome de vanadium est situé à l'intérieur d'une pyramide à base carrée, sur un axe principal de symétrie d'ordre 4. Le départ d'atomes d'oxygène au cours de la formation du solide peut entraîner l'apparition d'ions V^{4+} pentacoordonnés ou tétracoordonnés. Les ions V^{4+} tétracoordonnés situés à l'intérieur du solide peuvent provenir de la présence possible de lacunes d'oxygène. Dans cette hypothèse nous avons été amenés à distinguer trois types possibles de lacunes d'oxygène :

a. Lacune du type I, correspondant au départ d'un atome d'oxygène monocoordonné situé au sommet de la pyramide;

b. Lacune du type II correspondant à un atome d'oxygène bicoordonné, situé dans le plan du feuillet, reliant deux pyramides voisines;

c. Lacune du type III correspondant au départ d'un atome d'oxygène lié à trois atomes de vanadium situés dans trois pyramides voisines reliées par deux arêtes.

Les lacunes du type II et III conduisent à des ions V^{4+} situés dans des sites tétraèdriques pouvant présenter un axe de symétrie d'ordre 3.

Seule une lacune du type I peut entraîner l'apparition d'ions V^{4+} situés dans un environnement dont l'axe principal de symétrie est d'ordre 4. Cependant, la liaison entre l'atome de vanadium et l'atome d'oxygène situé au sommet de la pyramide est la plus courte. Nous pensons qu'un atome d'oxygène de ce type, le plus fortement lié au vanadium, peut difficilement migrer. Les ions V^{4+} pentacoordonnés, situés dans un environnement présentant un axe de symétrie d'ordre 4, peuvent résulter, soit de la migration d'ions V^{4+} situés initialement dans des sites tétraédriques, vers des sites pyramidaux, soit de la présence possible dans le solide de plans de cisaillements. Ces derniers impliquent l'association de polyèdres par des arêtes plutôt que des sommets ou par des faces plutôt que des arêtes et conduisent à une diminution du rapport oxygène/métal sans que la coordination du cation soit changée ([4]). De plus, le calcul des énergies de stabilisation du champ cristallin dans le cas d'un ion $3\,d_1$ tel que V^{4+}, montre que la configuration tétraédrique est beaucoup moins stable que la configuration d'une pyramide à base carrée ([5]). Ces considérations nous font suggérer que les spectres observés peuvent être attribués à des ions V^{4+} situés principalement dans des sites pyramidaux, et donc pentacoordonnés. Cependant, il doit exister à la surface du solide des ions V^{4+} tétracoordonnés, situés dans des plans (100) de même que des ions V^{5+} tétracoordonnés dans des plans (001). Nous pensons que le nombre d'ions V^{4+} tétracoordonnés occupant de tels sites est inférieur au nombre de V^{4+} situés dans des sites pyramidaux.

L'adsorption d'acide formique sur V_2O_5 à des pressions comprises entre 10 et 40 Torr et à des températures comprises entre 50 et 200°C, conduit à l'apparition d'un spectre bien résolu comportant trois extrémums et caractéristique d'un centre paramagnétique situé dans un environnement à symétrie axiale ([6]). Des spectres similaires sont obtenus dans le cas de l'adsorption de HCOOH sur des solides dopés. La saturation du signal n'est jamais atteinte, même dans le cas de fortes énergies du champ hyperfréquent, ce qui nous fait suggérer que le spectre observé ne peut être attribué à une espèce organique paramagnétique adsorbée sur le solide.

Les valeurs du paramètre d'anisotropie δ relatives au spectre de référence et au spectre correspondant à l'adsorption de HCOOH sur V_2O_5 ont été calculées en appliquant la méthode graphique de Lebedev ([7]). Ces résultats, ainsi que ceux concernant les valeurs du facteur g, de la largeur de raie ΔH et de la concentration en spins non couplés sont rapportés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Échantillon.	ΔH (Gs).	I (spins/g).10^{-19}.	$g_{\parallel}$.	$g_{\perp}$.	δ.
$V_2O_{5(M)}$ (référence)......	100	2,9	1,944	2,000	2,7
$V_2O_{5(M)}$ + HCOOH	75	5,2	1,938	1,977	5,7

Ce tableau montre que l'adsorption d'acide formique conduit à une augmentation de la valeur de δ ainsi qu'à une augmentation du nombre de V^{4+}. Un traitement de désorption sous vide à 200°C régénère le spectre initial, montrant ainsi que l'accroissement du nombre de V^{4+} n'est pas lié à une réduction effective du solide par l'acide formique. Nous pensons que les ions V^{4+} tétracoordonnés situés dans des plans (100) à la surface du solide, ont tendance à augmenter leur coordinence au cours de l'adsorption d'un réactif. En effet, le gain d'énergie de stabilisation des ions $3\,d_1$ lors du passage de la configuration tétraédrique à la configuration pyramidale à base carrée est élevé ($E = -1{,}90\ Dq$) [8]. L'adsorption de HCOOH sans transfert d'électrons, probablement sous forme de $HCOO^-$, sur des ions V^{4+} tétracoordonnés, conduit à une configuration pyramidale plus stable pour ces ions qui se trouvent alors situés dans un environnement à symétrie axiale d'ordre 4.

Nous montrerons, dans une Note ultérieure [9], que l'activité catalytique des masses de contact utilisées dans la décomposition de HCOOH sur V_2O_5 semble être liée à la concentration des défauts paramagnétiques observés.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) H. G. HECHT et T. S. JOHNSTONE, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 23.
(2) H. TAKAHASHI, M. SHIOTANI, H. KOBAYASHI et J. SOHMA, *J. Catalysis*, 14, 1969, p. 134.
(3) H. G. BACHMANN, F. R. AHMED et W. H. BARNES, *Z. Krist.*, 115, 1961, p. 110.
(4) A. D. WADSLEY, *Proceedings of the 6th Int. Symp. of the reactivity of solids*, J. Wiley and Sons, New York, 1968, p. 1.
(5) F. BASOLO et R. G. PEARSON, *Mechanisms of inorganic reactions*, John Wiley and Sons, New York, 1958.
(6) M. KERMAREC et B. IMELIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (à paraître).
(7) YA. S. LEBEDEV, *Zh. Strukt. Khimii*, 3, 1962, p. 151.
(8) D. A. DOWDEN et D. WELLS, *Actes du 2e Congrès de Catalyse*, Paris, 1960, p. 1499.
(9) M. KERMAREC et B. IMELIK, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970 (à paraître).

(Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire de Chimie générale,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e
et C. N. R. S.,
Institut de recherches sur la Catalyse,
39, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Contribution à l'étude de la réduction du monoxyde de cobalt par l'hydrogène aux faibles températures.* Note (*) de MM. **Pierre Bracconi** et **Louis-Claude Dufour**, présentée par M. Maurice Letort.

Au-dessous de 250°C, des échantillons pulvérulents de CoO, fraîchement préparés à partir de $CoCO_3$ sont réduits par l'hydrogène sec (1 Torr $< P_{H_2} <$ 200 Torrs) selon une loi cinétique linéaire, le processus régulateur étant la réaction interfaciale de synthèse de l'eau; la valeur de l'énergie d'activation varie peu avec la pression (28 à 30 kcal.mole^{-1}). Par traitement thermique de l'oxyde, avant sa réduction, on peut rendre cette loi cinétique sigmoïde.

Alors que de nombreux auteurs se sont intéressés à la réduction par l'hydrogène de NiO, peu de travaux sont consacrés à l'étude cinétique de la réduction de CoO; effectués au-dessus de 250°C à partir d'échantillons recuits à haute température, donc de faible surface massique, ces travaux

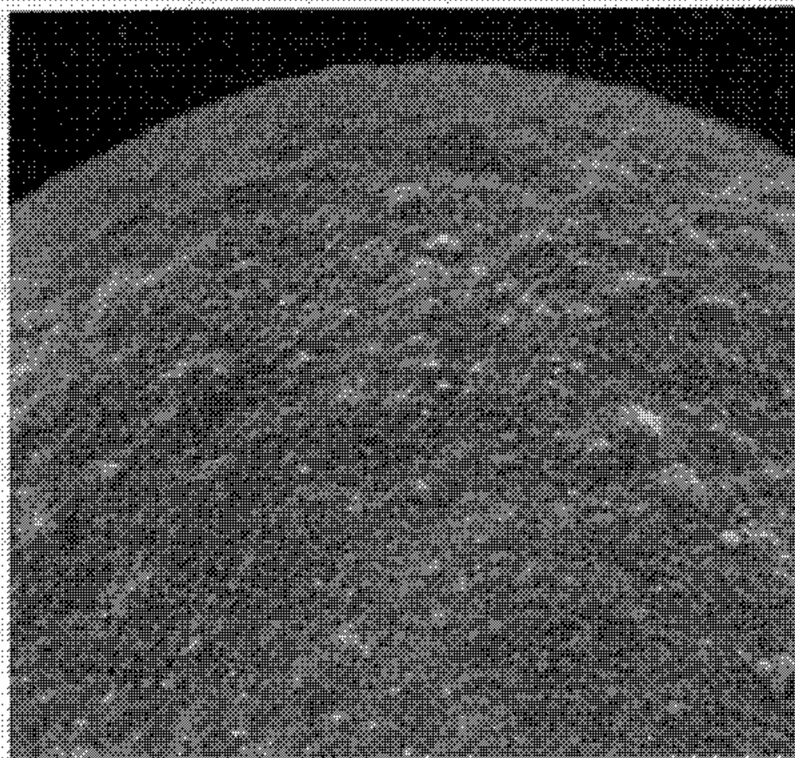


Fig. 1.

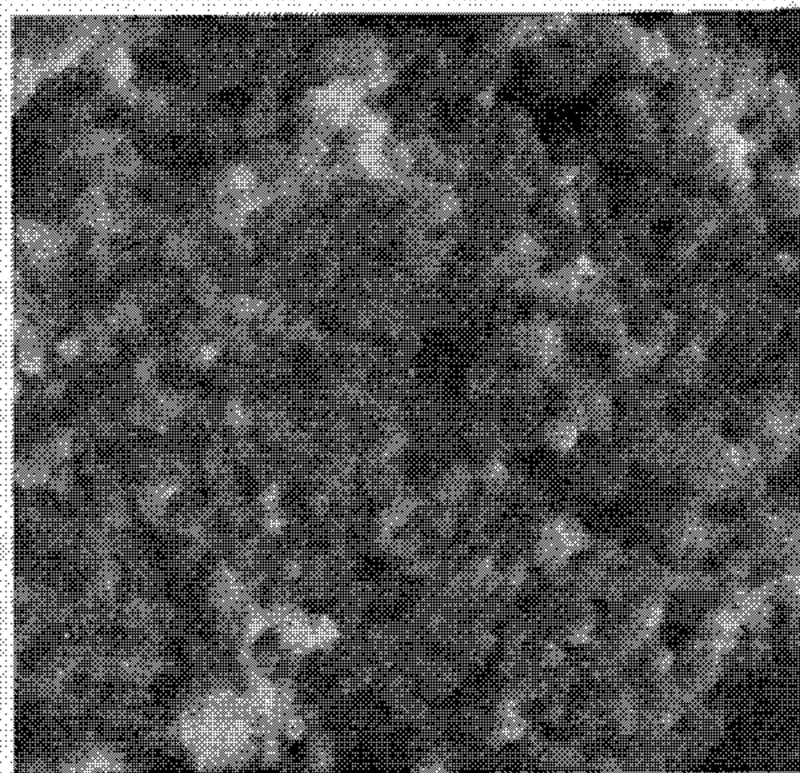


Fig. 2.

Fig. 1. — Détail d'un grain d'oxyde cobalteux. (G ∼ 8 600.)
Fig. 2. — Cristallites de cobalt. (G ∼ 14 700.)

mettent en évidence des lois de réduction de type sigmoïde [(1), (2), (3)] ou linéaire (4); l'énergie d'activation trouvée a une valeur comprise entre 11 et 16 kcal.mole^{-1} et la loi liant la vitesse à la pression tend vers une loi linéaire à haute température; une étude texturale de la réduction de plaquettes de CoO ex-$Co(OH)_2$ a été publiée récemment par F. Vincent, F. Lecuir, M. Figlarz et J. Amiel [(5), (6)].

Cette Note rend compte des premiers résultats d'une étude cinétique menée parallèlement à celle de la réduction du chromite Cr_2O_3, CoO (7) et effectuée au-dessous de 250°C.

1. Préparation de l'oxyde. — Afin d'obtenir une poudre de morphologie définie et de surface massique assez importante pour étudier les phénomènes superficiels, nous procédons par décomposition de $CoCO_3$ (8).

Il est difficile de conserver les échantillons d'oxyde pulvérulents rigoureusement purs; en effet, d'une part la préparation sous vide peut faire apparaître des germes superficiels de métal par suite de la présence de traces résiduelles de vapeurs réductrices dans l'enceinte; nous avons annulé cet effet perturbateur en opérant *in situ* dans une thermobalance

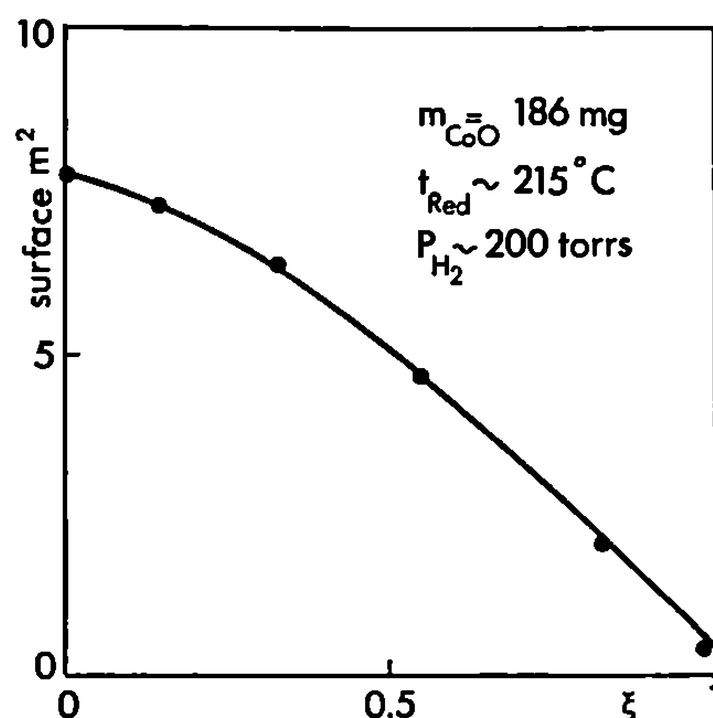


Fig. 3.

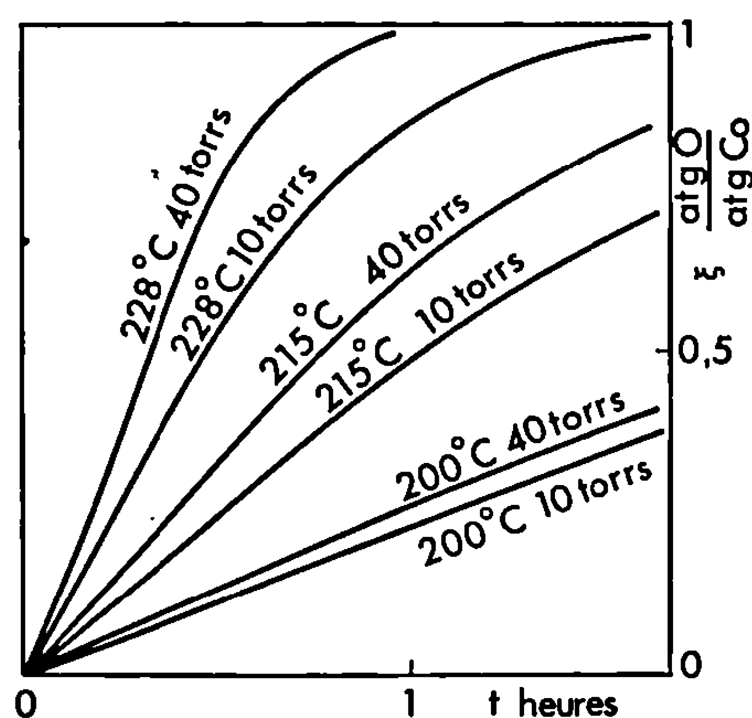


Fig. 4.

ne comportant ni parties graissées, ni manomètres à mercure. D'autre part, du fait de la grande facilité d'oxydation de CoO [(P_{O_2} à l'équilibre dans le système CoO-O_2-Co_3O_4 de l'ordre de 7.10^{-11} Torr à 200°C; 1.10^{-5} Torr à 350°C (9)], il est nécessaire d'effectuer la décomposition et la conservation, soit sous un très haut vide « neutre », soit dans une atmosphère inerte totalement débarrassée de ses traces oxydantes.

Pour ces différentes raisons, les échantillons de $CoCO_3$ (pureté : 99,8 %; $\sigma = 7{,}8\ m^2.g^{-1}$) sont décomposés avant chaque réduction, dans les conditions suivantes : *a*. évacuation de l'enceinte jusqu'à 5.10^{-6} Torr; *b*. montée linéaire et maintien de la température à 350°C durant 4 h; *c*. établissement de l'équilibre thermique à la température de réduction (200 à 250°C) en 2 h. Le dosage de l'oxygène du composé obtenu, conduit à la valeur moyenne : $0{,}99 \pm 0{,}02$ at-g O/at-g Co.

Cet oxyde possède l'habitus du carbonate initial; il est constitué de sphères ($d \sim 10\ \mu$) elles-mêmes formées de cristallites de diamètre inférieur à 1000 Å (*fig.* 1); sa surface B.E.T. mesurée *in situ* à l'aide d'argon à 77,3°K est voisine de $40\ m^2.g^{-1}$; une très faible porosité de ces cristallites est décelée par l'existence d'une légère hystérésis dans le cycle adsorption-désorption.

2. ÉTUDE DE LA RÉDUCTION. — La vapeur d'eau libérée par la réaction est condensée à 77,3°K à proximité de la zone de réaction; dans nos conditions expérimentales (1 Torr $< P_{H_2} <$ 200 Torrs) les quantités d'eau et d'hydrogène qui pourraient demeurer fixées sur le métal sont indécelables; la réduction est reproductible si la masse (5 mg de $CoCO_3$) de l'échantillon est rigoureusement constante d'une expérience à l'autre.

Résultats. — 1° L'habitus sphérique du grain d'oxyde se conserve au cours de la réduction, les grains de cobalt étant constitués par un ensemble

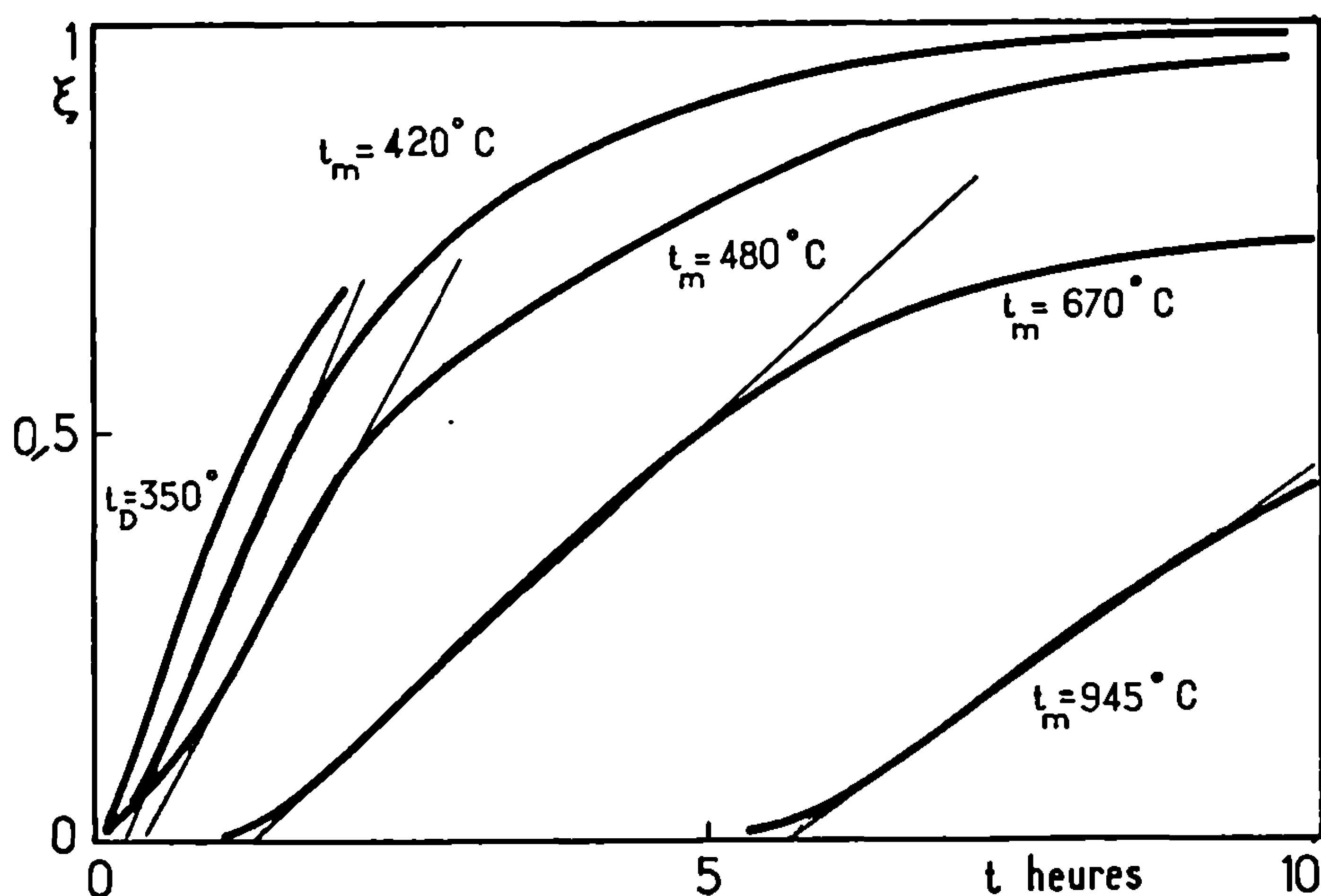


Fig. 5.

de cristallites non poreux de dimensions assez homogènes (*fig.* 2) [$d \sim 0,25\,\mu$; σ(B.E.T.) $\sim$ 2,5 $m^2.g^{-1}$]. L'observation de grains partiellement ou totalement réduits montre que les tailles des cristallites à la surface et au cœur du grain sont voisines : la réaction se développe donc de façon homogène dans tout le grain; enfin, comme l'ont montré d'autres auteurs ([10]), le grossissement d'un cristallite de cobalt aux dépens d'un grand nombre de cristallites d'oxyde a lieu au cours de la réaction et non après, par frittage indépendant de la réaction.

2° La variation en fonction du taux de réduction de la surface B.E.T. globale est représentée dans la figure 3; dans l'hypothèse d'une germination rapide du cobalt [*cf.* 3°], cette évolution confirme que le collage des particules, par diminution des interfaces cobalt-cobalt, n'a lieu que très progressivement.

3° La variation du taux de réduction ξ avec le temps (*fig.* 4) obéit généralement à la loi linéaire appliquée au cas de cristallites à symétrie

sphérique $1-(1-\xi)^{1/3}=a_{(T,P)}t$ ($a=$ Cte); la germination du métal semble donc instantanée. L'énergie d'activation est indépendante du degré d'avancement; elle est peu modifiée par la pression sauf au-dessous de 10 Torrs où elle diminue sensiblement; sa valeur importante (28 à 30 kcal.mole^{-1}) conduit à admettre que l'approvisionnement en gaz réducteur et la désorption du gaz produit sont rapides et à envisager pour phénomène régulateur, la réaction interfaciale de synthèse de l'eau [11]. Cette valeur est sensiblement le double de celles obtenues par d'autres auteurs à plus haute température; cela pourrait traduire, dans ces cas, l'existence d'un régime « de diffusion » [12].

4° La marche linéaire de la réduction peut devenir sigmoïde si l'on fait subir un prétraitement thermique aux échantillons de CoO; la figure 5 montre des courbes de réduction à 210°C sous $P_{H_2}=10$ Torrs d'échantillons soumis avant réduction à une montée linéaire de température sous vide jusqu'à une température maximale t_m. Ce traitement, d'une part provoque une réorganisation de l'état superficiel de l'oxyde et, d'autre part, diminue sa surface par collage de ses particules; cela se traduit par l'apparition d'un temps d'induction dû au ralentissement de la germination du métal, et par la diminution de la vitesse relative de la progression interfaciale.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) G. J. Chufarov, M. G. Zhuravleva et E. Tatievskaya, *Dokl. Akad. Nauk.*, 73, 1950, p. 1209.

(2) F. I. Oprea, *Studii a Cercetari de Metallurgie*, 5, 1960, p. 203.

(3) W. Verhoeven, *Thèse*, Louvain, 1964.

(4) H. K. Kohl et B. Marinceck, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1966, p. 1229.

(5) F. Vincent, F. Lecuir et M. Figlarz, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 379.

(6) F. Vincent, M. Figlarz et J. Amiel, 6e *Symposium international sur la réactivité des solides*, 1968, Wiley, Interscience, New York, 1969, p. 181.

(7) P. Bracconi et L. C. Dufour, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970 (à paraître); P. Bracconi, *Thèse 3e cycle*, Dijon, 1969.

(8) M. Le Blanc et E. Mobius, *Z. Phys. Chem.*, A, 142, 1929, p. 151.

(9) I. S. Kulikov, in *Thermal dissociation of chemical compounds*, Monson, Jérusalem, 1967.

(10) J. T. Mc Cartney et R. B. Anderson, *J. Appl. Phys.*, 18, 1947, p. 902.

(11) P. Barret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1388; 269, série C, 1969, p. 73.

(12) P. Barret et L. Bonnetain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 576.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Évaluation de l'énergie des joints de flexion symétriques d'axe ⟨001⟩ dans l'aluminium pur.* Note (*) de MM. Bernard Baroux et Michel Biscondi, présentée par M. Georges Chaudron.

Une grande partie de l'énergie libre des joints de grains est due à la déformation élastique des cristaux au voisinage du joint. Pour les faibles désorientations un calcul d'élasticité homogène parmet de retrouver la formule classique résultant de la théorie des dislocations. Pour des désorientations plus élevées il faut faire appel à des méthodes permettant de considérer la nature discrète de la matière cristalline.

Comme nous l'avons suggéré précédemment, certaines propriétés des bicristaux d'aluminium peuvent être interprétées en supposant que la configuration atomique du bicristal est voisine de celle des *sites d'équilibre* de ce bicristal ([1]). Ces sites sont obtenus en déplaçant certains nœuds n_1

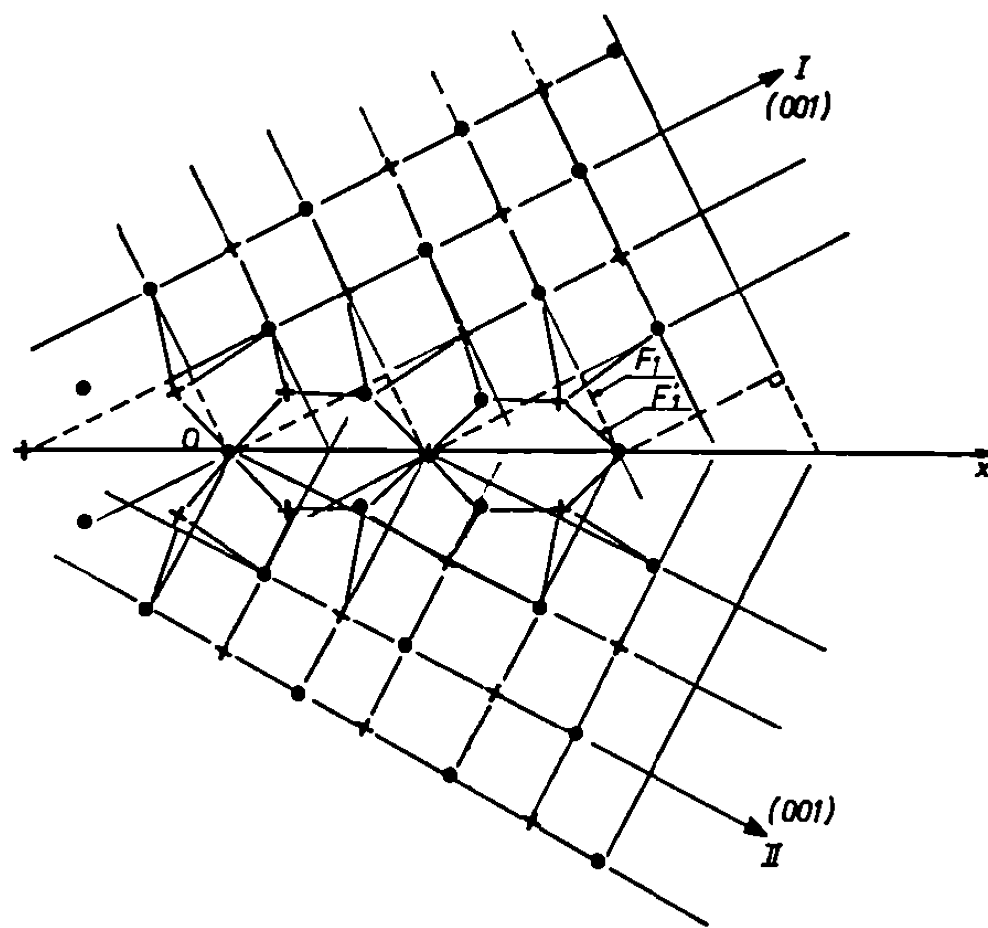


Fig. 1. — Bicristal de flexion symétrique d'axe ⟨001⟩ et de plan de joint {012}.
Les deux cristaux appartiennent au mode C. F. C.
La frontière F_1 du cristal (I) est déformée en F'_1.

(resp. n_2) du réseau R_1 (resp. R_2) d'une quantité qui dépend de la désorientation du bicristal. On note B_1 (resp. B_2) l'ensemble des nœuds n_1 (resp. n_2) et B'_1 (resp. B'_2) l'ensemble des sites d'équilibre correspondant. On appellera frontière F_1 (resp. F_2) de B_1 (resp. B_2) l'ensemble des nœuds de B_1 (resp. B_2) ayant un nombre de premiers voisins dans B_1 (resp. B_2) inférieur à la coordinance normale ν_0 ($\nu_0 = 12$ pour le système C. F. C.) du système cristallin considéré; on notera F'_1 (resp. F'_2) l'ensemble des sites d'équilibre déduits des nœuds de F_1 (resp. F_2) (*fig.* 1). Les atomes placés en des sites différents des sites de F'_1 ou F'_2 ont exactement ν_0 premiers voisins. Leur énergie totale, rapportée à l'unité de surface de joint, est appelée *énergie élastique*

de joint. C'est cette énergie que nous allons évaluer, en supposant qu'elle représente la plus grande part de l'énergie libre du défaut de joint de grain. En fait, la configuration atomique du bicristal peut être obtenue par relaxation élastique de la configuration des sites d'équilibre. Si l'on fait l'hypothèse que les positions des atomes de F'_1 et F'_2 ne sont pas modifiées par la relaxation, on peut évaluer l'énergie élastique du joint en étudiant la relaxation d'un demi-cristal B'_1 (resp. B'_2) soumis à des déformations imposées sur sa frontière F^1_1.

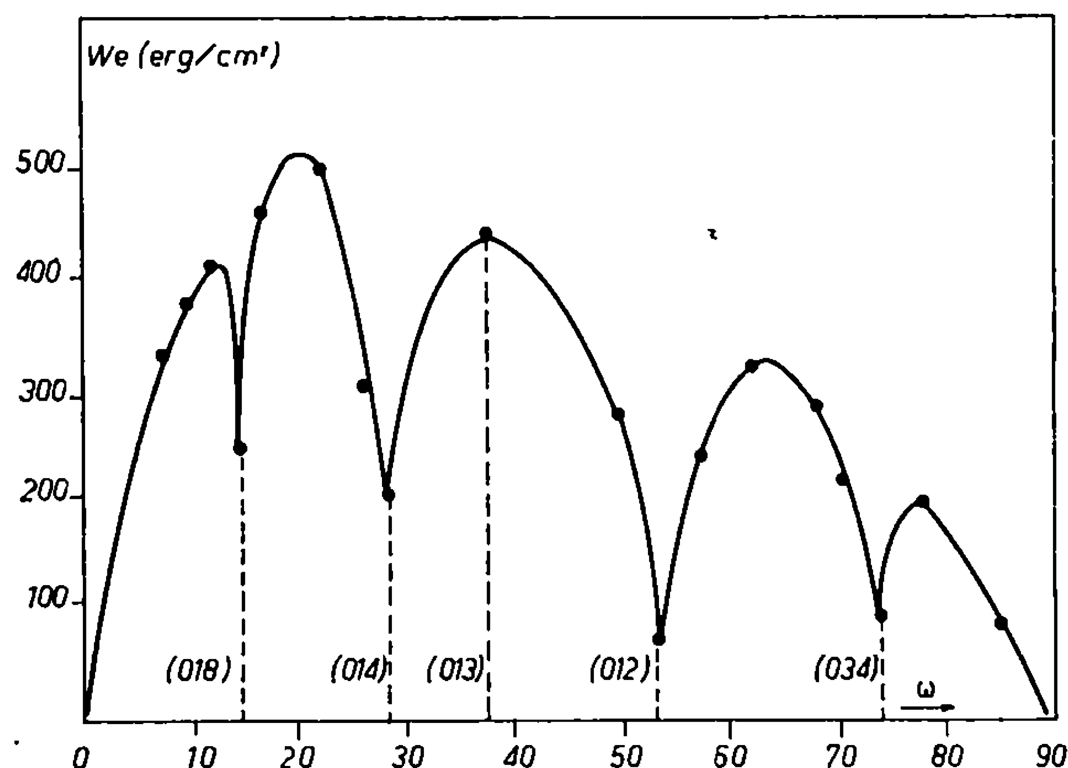


Fig. 2. — Énergie de joints de flexion symétriques d'axe < 001 > dans l'aluminium, calculée en tenant compte de la nature discontinue des deux cristaux.

Dans une Note précédente [2] nous avons indiqué une méthode permettant de calculer l'énergie élastique de joint en assimilant chaque cristal à un milieu élastique homogène semi-infini limité par le plan de joint et déformé de façon continue. En appliquant cette méthode à la nouvelle structure de joint telle que nous l'avons définie en [1], on peut calculer l'énergie élastique de joint. Lorsque ω est très faible on peut donner une expression approchée de l'énergie E; sa forme est identique à celle qu'on déduit de la théorie de Bürgers [3]; on trouve

$$E = E_0 \omega (A - \mathrm{Log}\,\omega),$$

avec

$$A = C + \mathrm{Log}\,2 = 1,27$$

et

$$E_0 = \mu \frac{3\lambda + 5\mu}{\lambda + 3\mu} \times 0,03\,a,$$

où C est la constante d'Euler, λ et μ les paramètres de Lamé de l'aluminium et a le côté de la maille cubique d'ordre 4.

Lorsque la désorientation est plus élevée, il est difficile d'assimiler le cristal déformé à un milieu continu. En effet, les déformations varient de façon appréciable à l'échelle des distances interatomiques. Dans une Note précédente (4), nous avons indiqué une méthode permettant d'introduire la nature discrète de la matière cristalline dans les calculs d'élasticité; nous avons appliqué cette méthode au calcul de l'énergie élastique de joints. La figure 2 indique les variations de cette énergie en fonction de la désorientation. On peut constater la présence de points singuliers sur cette courbe, lorsque les réseaux des deux cristaux sont en relation géométrique simple [joints de flexion symétriques de plan (014) ou (012)]. L'ordre de grandeur des énergies des joints différant de ces joints simples est de 400 erg/cm^2.

On a pu ainsi évaluer une part importante de l'énergie libre des joints intergranulaires dans l'aluminium pur. Il faut remarquer que la méthode utilisée ne permet pas de prendre en compte l'énergie et la relaxation des atomes des frontières. D'autre part, elle néglige la présence d'éventuelles lacunes aux sites d'énergie élevée dans le joint de grains. C'est peut-être ces limitations qui conduisent à trouver, contre toute attente, un maximum d'énergie pour le joint de plan (013), au contraire des autres joints d'indice simple. C'est à ce problème que nous travaillons actuellement.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) B. Baroux et M. Biscondi, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 677.
(2) M. Biscondi, B. Baroux et C. Goux, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 483.
(3) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964, p. 284.
(4) B. Baroux, M. Biscondi et C. Goux, *Phys. Stat. Sol.*, 1970 (à paraître).

(*Département de Métallurgie,*
École Nationale Supérieure des Mines,
158 *bis, cours Fauriel,*
42-*Saint-Étienne, Loire.*)

MÉTALLURGIE. — *Interpénétration, à 1250°C, d'un alliage fer-silicium à 50 % et d'un alliage fer-carbone à 4,18 %* C. Note (*) de MM. **Bernard Vigneron** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après un contact de 45 s suivi d'un refroidissement de 25° C/s environ, on observe une zone d'interdiffusion formée successivement d'une matrice de silicoferrite renfermant des particules de graphite interdendritique, puis lamellaire, de Fe_3Si contenant du graphite sphéroïdal et du CSi équiaxe partiellement décomposé en graphite nodulaire.

L'alliage fer-carbone a été préparé sous vide, au four à induction, à partir de fer ex-carbonyle contenant : C, 400.10^{-6}; N_2, 22.10^{-6}; O_2, $2\,200.10^{-6}$ et de graphite de pureté spectrographique. L'alliage fer-silicium a été élaboré au four à arc sous une pression de 300 Torr d'argon depuis du fer électrolytique à 60.10^{-6} de C; 40 P; 50 Si; 50 S; 10 Cr; 40 Mn; 20 Cu; 50 Ni; 500 O_2; 40 à 60 N_2; 100 H_2 et du silicium de pureté pour usages électroniques.

L'alliage fer-carbone est fondu à 1250°C, sous vide dans un creuset silico-alumineux. L'alliage fer-silicium, porté à 1250°C, est mis en contact avec la surface du bain d'alliage au carbone pendant 45 s puis amené sans interruption du vide, dans un bac dans lequel on envoie un rapide courant d'eau (70 l/mn) après l'avoir isolé du four.

Les échantillons cylindriques sont découpés à la tronçonneuse suivant leur plan axial, puis polis jusqu'à la pâte de diamant de 0,25 μ. On les examine au microscope métallographique après attaque au nital à 4 % puis on les soumet à diverses analyses à la microsonde électronique de Castaing ([1]) sur surface simplement polie au diamant. Des clichés de diffraction des rayons X ont été effectués par réflexion, au goniomètre à compteur, sur des coupes, normales à la coupe micrographique et situées à différents niveaux d'interpénétration.

L'identification des constituants de la matrice repose surtout sur les résultats fournis par la microsonde de Castaing en balayage linéaire. Nous avons tracé une courbe moyenne de la teneur en silicium (*fig.* 1) qui fait abstraction des oscillations dues à la présence de précipités. Cette courbe met en évidence tout d'abord l'enrichissement progressif de la ferrite en silicium puis l'apparition de Fe_3Si (de 15 à 17,5 Si %), celle de Fe_5Si_3 (de 19,5 à 22 Si %) et de FeSi (33 à 35 Si %). Des dosages ponctuels, plus précis que le balayage linéaire, nous ont permis de préciser ces teneurs.

La micrographie (*fig.* 2) et surtout une image X du silicium (*fig.* 3) obtenue à la microsonde permettent de distinguer clairement Fe_5Si_3 et FeSi qui se trouvent en mélange dans un large domaine de composition. La diffraction des rayons X confirme toutes ces interprétations.

L'identification du graphite par micrographie est classique. Des images X du carbone et du silicium permettent de la confirmer dans les cas douteux.

Les images X du carbone et du silicium (*fig.* 4) permettent d'identifier le carbure de silicium. Elles mettent en contraste saisissant les nodules de graphite qui se sont formés à l'intérieur des particules de CSi (*fig.* 3).

Dans la matrice à base de FeSi et Fe_5Si_3 le carbure de silicium est équiaxe. La diffraction des rayons X montre qu'il s'agit de la variété cubique de paramètre $a = 4{,}359$ Å [2] dans laquelle, comme Decrop [3], nous trouvons des nodules de graphite.

Dans la matrice à base de Fe_3Si se trouve du carbure de silicium lamellaire qui paraît se transformer *in situ* en graphite de même forme (*fig.* 5). Nous pensons qu'il s'agit de CSi hexagonal que nous ne sommes malheureusement parvenus à identifier qu'une seule fois par diffraction des rayons X et que nous essayons actuellement d'extraire pour l'identifier par diffraction des électrons.

Explication des planches

Fig. 1. — Schéma de la répartition du silicium dans la zone d'interpénétration. Dans la matrice : après la silicoferrite, Fe_3Si, puis Fe_5Si_3 et FeSi. Particule de SiC.

Fig. 2. — Micrographie optique montrant Fe_5Si_3, phase claire et FeSi, phase sombre, ainsi que les particules gris foncé de SiC, dans lesquelles apparaissent des nodules de graphite.

Fig. 3. — Image X du silicium obtenue à la microsonde de Castaing; plage de 300 μ^2, prise dans la même zone que la figure 2. Matrice de FeSi (gris clair) et de Fe_5Si_3 (gris foncé). Particules blanches de CSi équiaxe et noires de graphite. Les nodules de graphite sont toujours à l'intérieur de particules de CSi.

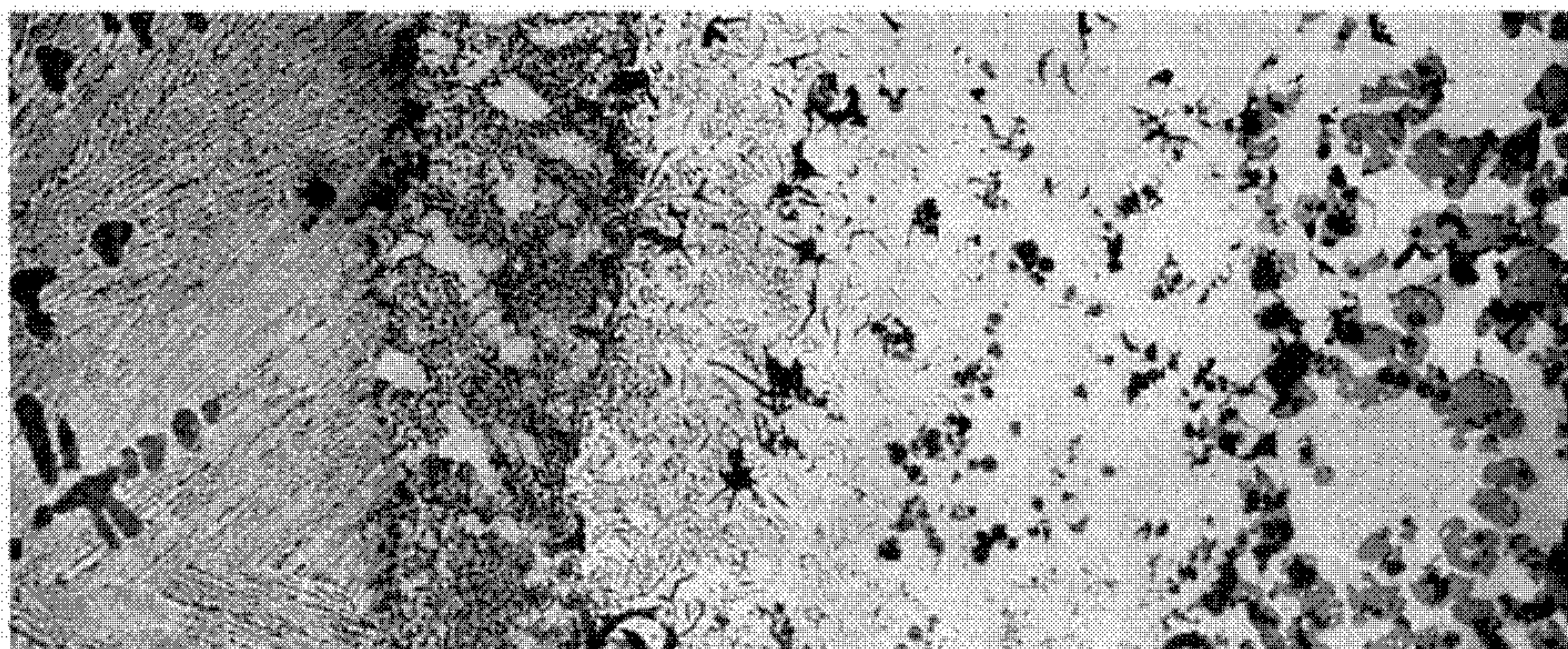
Fig. 4. — Images X obtenues à la microsonde de Castaing :

(*a*) Du carbone; plage de 100 μ^2. En blanc le graphite. Matrice (Fe_3Si ou silicoferrite) grise.

(*b*) Du silicium; même plage que 4 *a*; en noir le graphite; matrice grise (Fe_3Si ou silicoferrite).

(*c*) Du silicium; plage de 100 μ^2; en blanc CSi équiaxe ou lamellaire; en noir le graphite; matrice grise (Fe_3Si).

Fig. 5. — Image X du silicium obtenue à la microsonde de Castaing; plage de 300 μ^2. En blanc CSi équiaxe et lamellaire. En noir graphite; matrice gris clair (Fe_3Si). Les lamelles blanches sont du CSi et les lamelles noires du graphite.



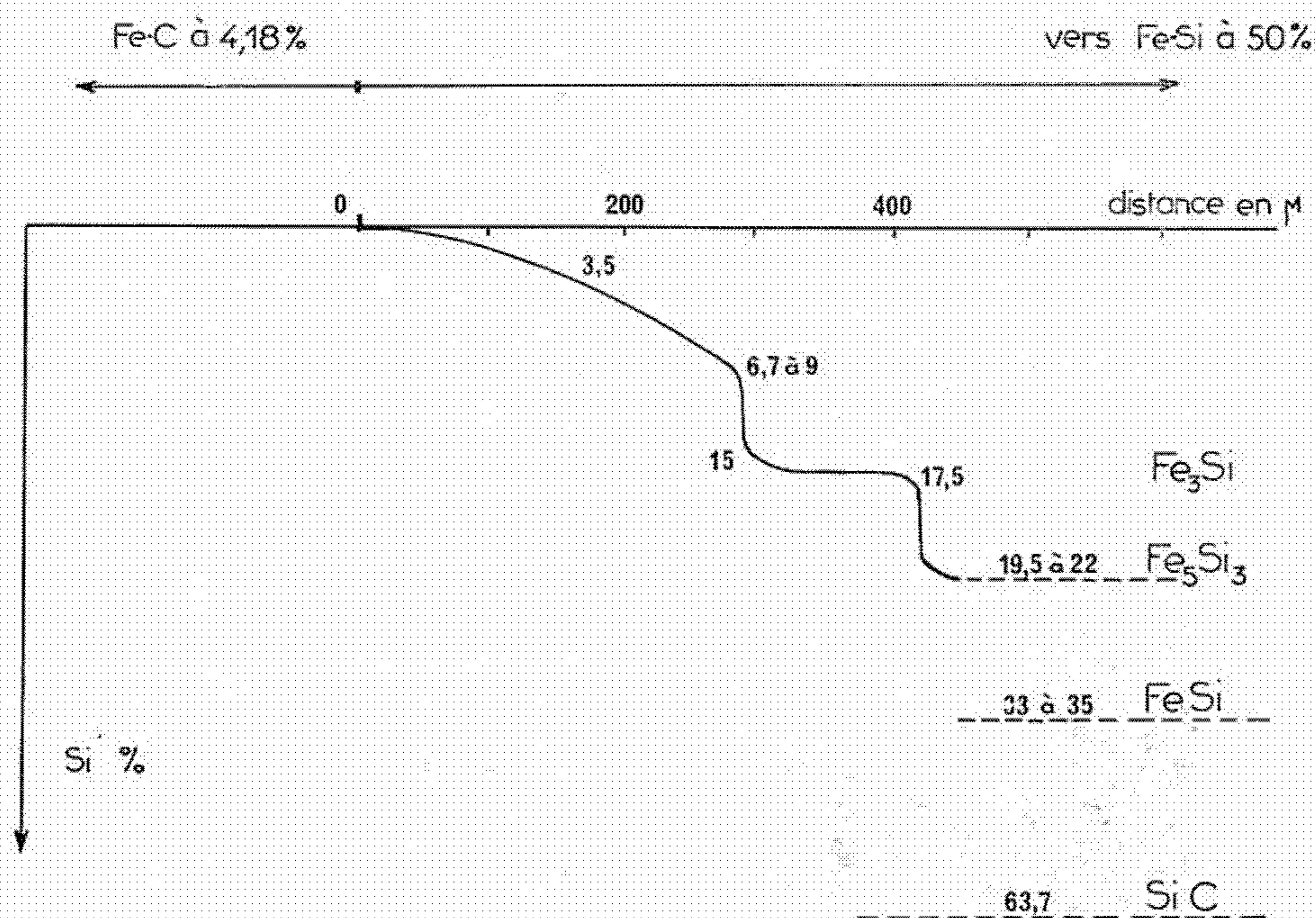

Fe-C à 4,18%
vers Fe-Si à 50%
0
200
400
distance en μ
3,5
6,7 à 9
15
17,5
Fe_3Si
19,5 à 22
Fe_5Si_3
33 à 35
FeSi
Si %
63,7
SiC

Fig. 1.

PLANCHE II.

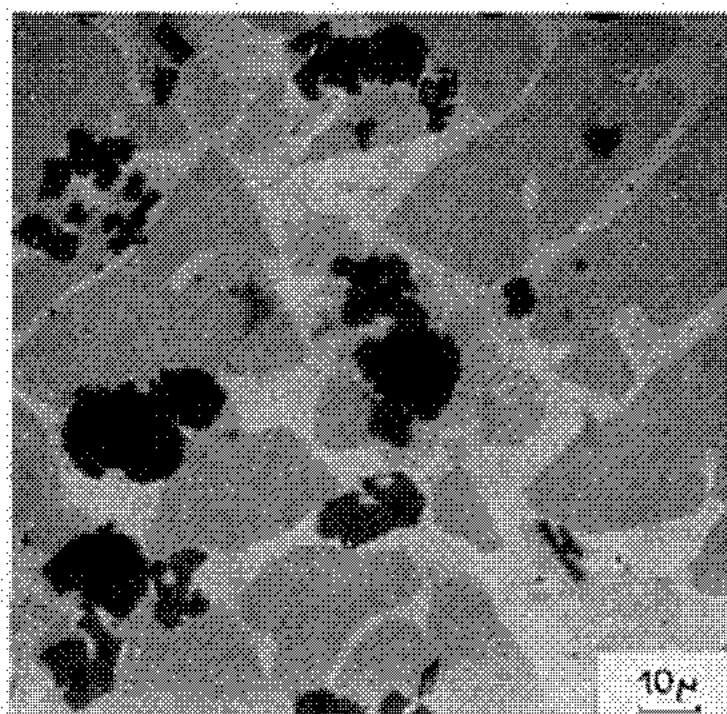
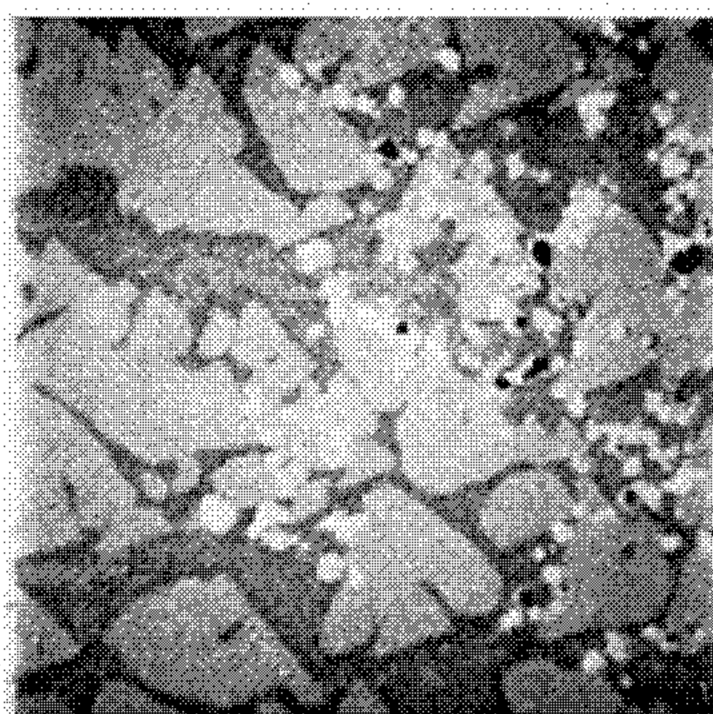
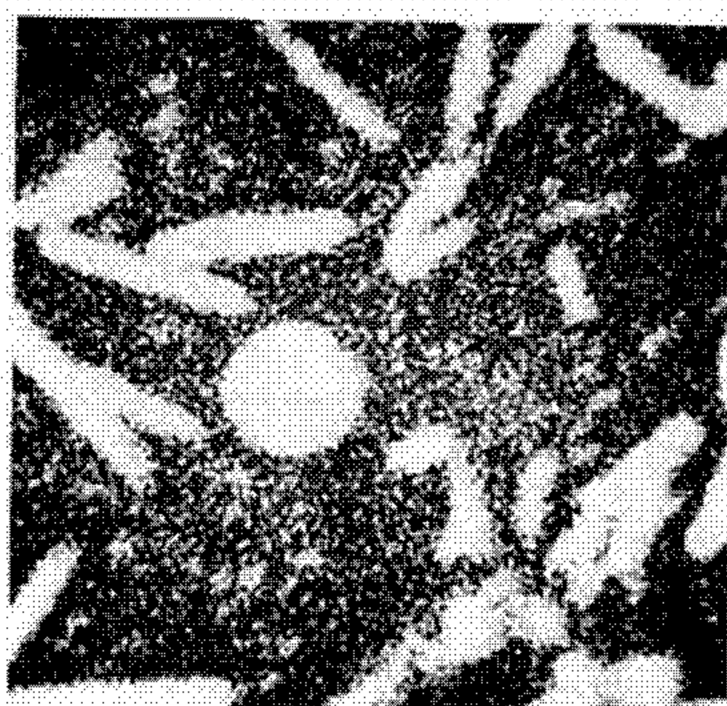
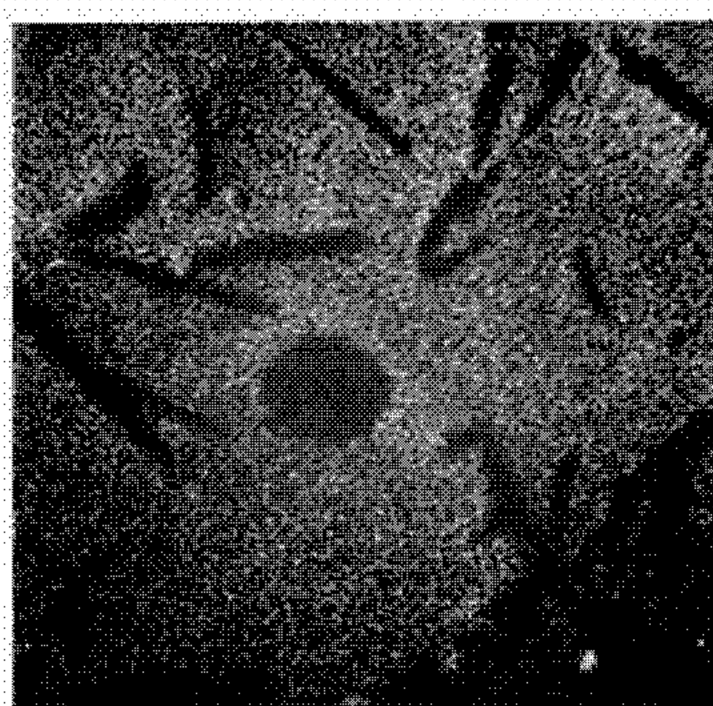
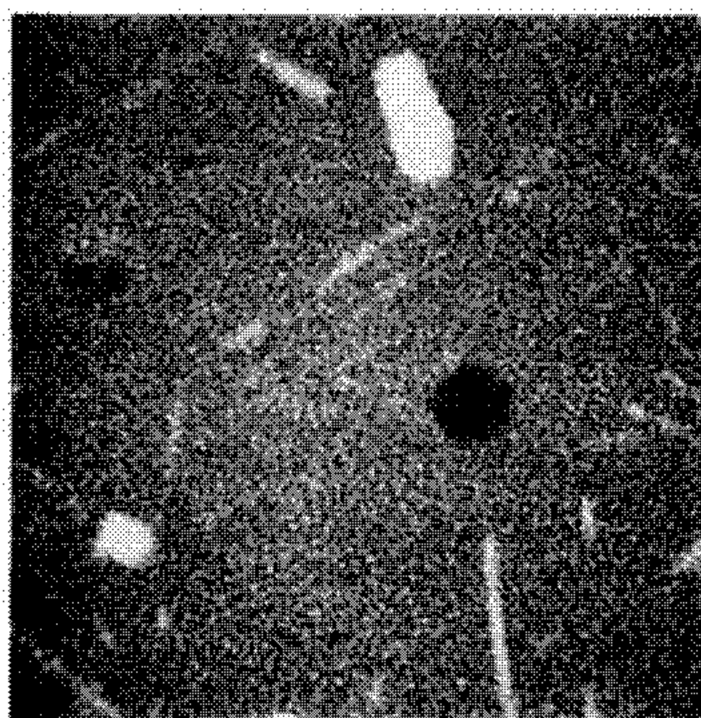


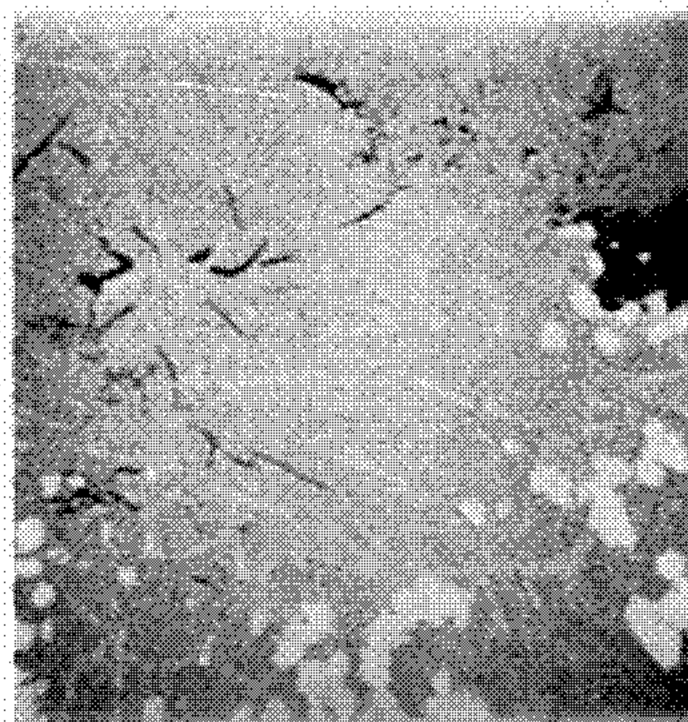
Fig. 2.


Fig. 3.


Fig. 4 *a*.


Fig. 4 *b*.


Fig. 4 *c*.


Fig. 5.

C'est dans cette matrice de Fe_3Si que nous trouvons tout le graphite sphéroïdal. Il ne paraît avoir aucune relation avec le carbure de silicium lamellaire.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) Microsonde du laboratoire de Génie métallurgique de l'E.N.S.M.I.M. de Nancy mise à notre disposition par le Professeur Alain Vignes.

(2) W. B. PEARSON, *A Handbook of lattice spacings and structures of Metals and alloys.*

(3) M. DECROP, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 64, n° 6, 1967.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle).

MÉTALLURGIE. — *Influence d'une teneur élevée en silicium sur la transformation bainitique isotherme, à 420°C, dans des alliages* Fe-C-Si. Note (*) de MM. **Jean-Marie Schissler** et **Gérard Metauer**, présentée par M. Jacques Pomey.

L'inhibition provisoire de la précipitation des carbures dans les alliages riches en silicium permet d'étudier séparément le premier stade de l'évolution qui est une stabilisation de l'austénite par un enrichissement en carbone hé au développement de cellules ferritiques et le second qui consiste en une précipitation de carbures.

Pomey et coll. [(1), (2), (3)] ont mis en évidence par analyse thermomagnétique l'influence du silicium sur la transformation bainitique. Ils ont remarqué que des teneurs de 2,5 % de cet élément d'alliage provoquent, à 400°C, l'existence d'un premier stade à l'issue duquel on a de la ferrite contenant du carbure ε et de l'austénite enrichie à 1,65 % C puis une deuxième période consistant en une précipitation d'un nouveau carbure.

Les alliages Fe-C-Si étudiés contiennent 3,9 % de silicium. L'étude a été faite principalement sur un alliage de 1,50 % C. L'élaboration est faite sous vide, dans un four à induction. Les plaquettes de 20 × 20 × 2 mm^3 sont austénitisées à 1130°C, sous vide, pendant 20 mn puis trempées dans un bain de plomb maintenu à 420°C. La durée de mise en température est inférieure à 10 s. Nous effectuons des maintiens de différentes durées à cette température. L'arrêt de la transformation se fait par trempe brutale dans l'eau salée à — 5°C. A 1130°C, l'austénite riche en silicium est saturée en carbone au taux de 1,15 %. L'excédent de carbone se trouve sous la forme de constituant de Marles et de graphite.

Après une durée de maintien de 195 mn à 420°C, l'alliage a une dureté de 300HV_{30}. Une analyse par diffraction des rayons X a permis de détermi-

EXPLICATION DES PLANCHES

Fig. 2. — Micrographie optique de la structure de l'alliage après trempe bainitique suivie d'un maintien de 195 mn à 420°C. La ferrite est grise, l'austénite enrichie apparaît en clair (attaque anodique à l'acide chromique).

Fig. 3. — Micrographie électronique de l'alliage à l'issue de la première étape. La ferrite, blanche, présente un aspect cellulaire. L'austénite sursaturée est grise et contient de nombreuses dislocations.

Fig. 4. — Micrographie électronique de l'alliage après transformation bainitique totale. Les carbures apparaissent en noir dans une matrice ferritique blanche.

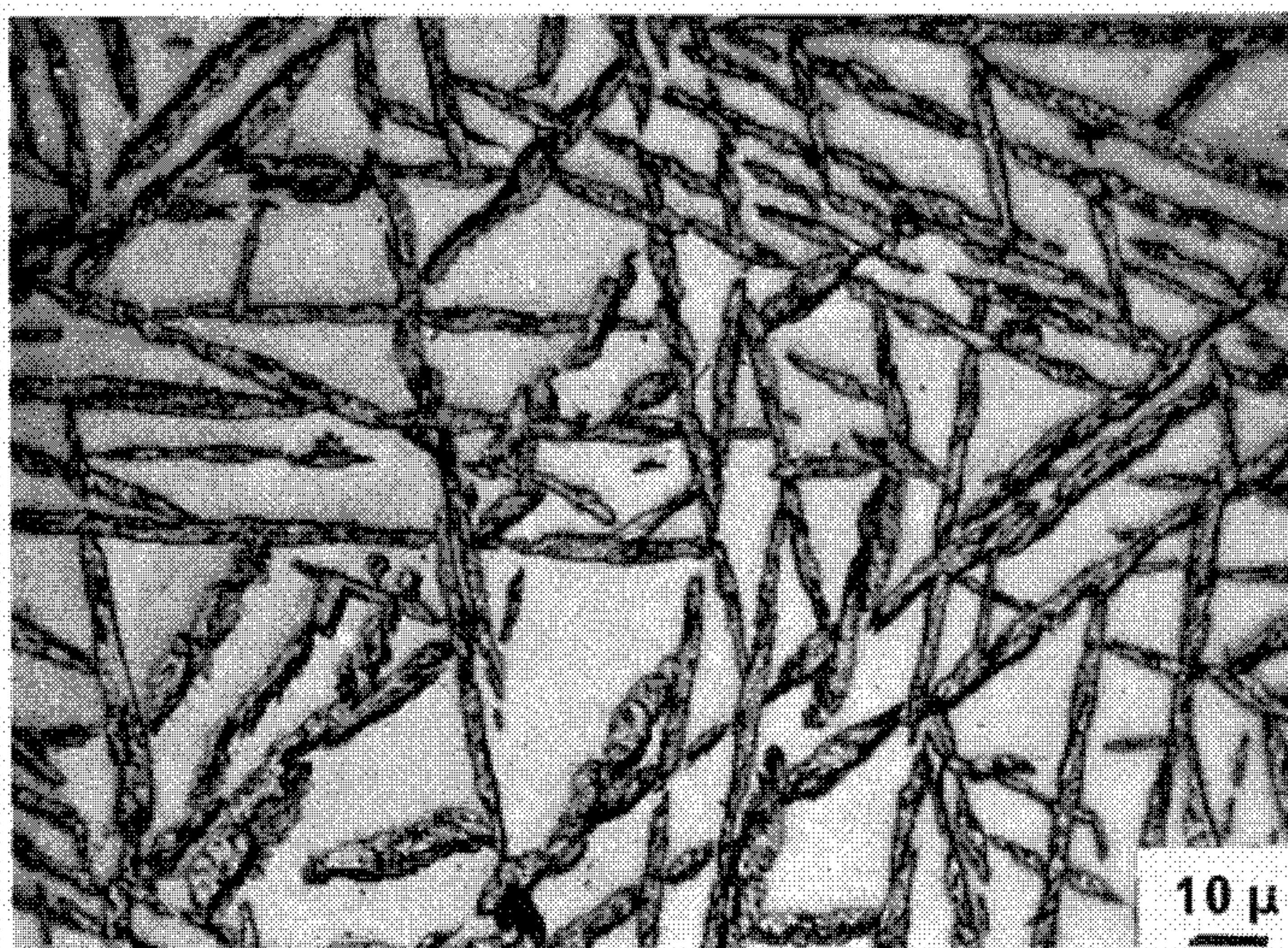


Fig. 2.

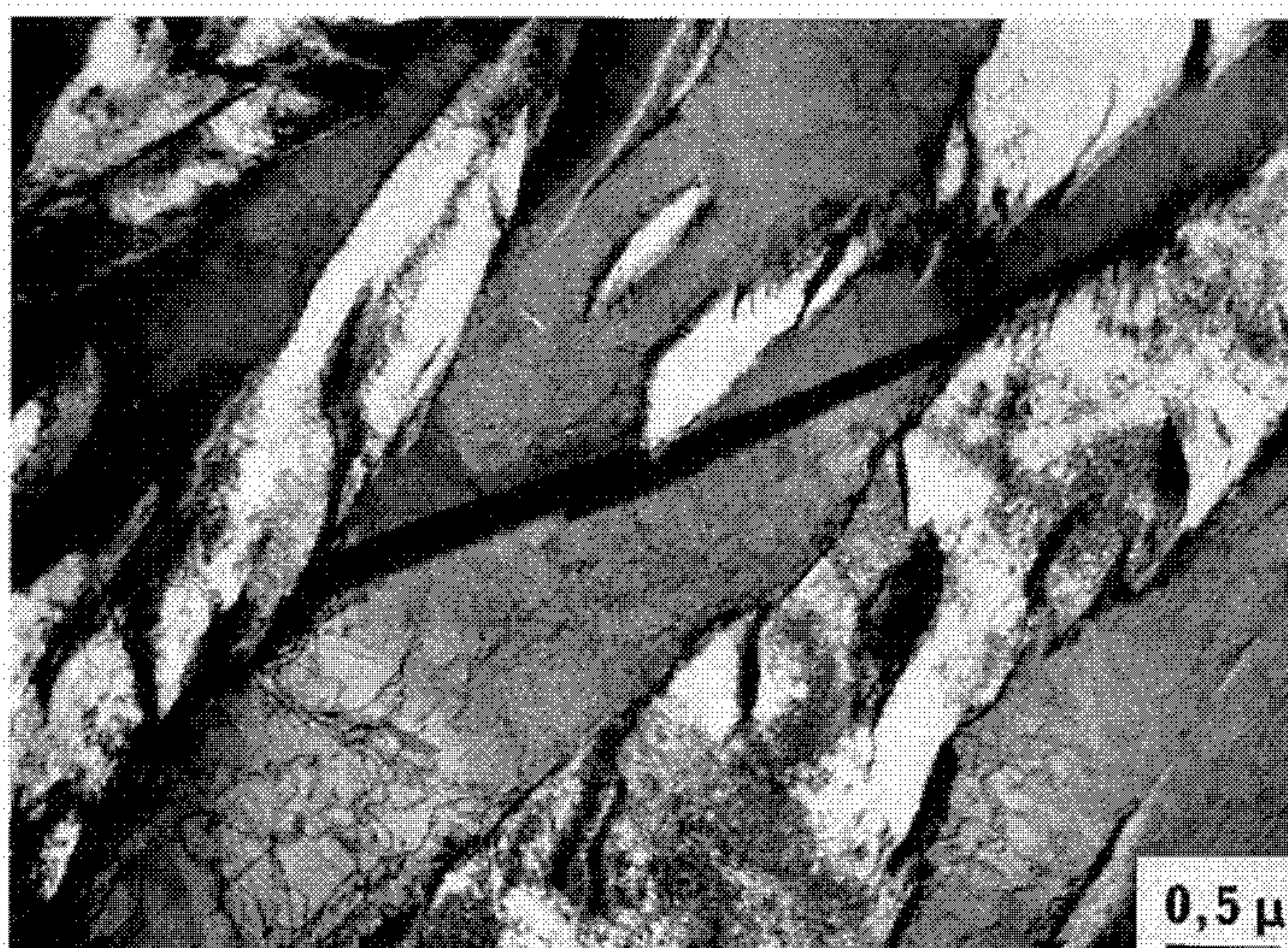


Fig. 3.



Fig. 4.

ner les phases en présence qui sont de la ferrite et de l'austénite enrichie. La mesure du paramètre cristallin donne une teneur d'environ 2 % de carbone en insertion dans l'austénite [(4), (5)]. Nous effectuons une correction due à la présence du silicium qui est réparti uniformément dans l'austénite et dans la ferrite comme le montre l'analyse à la microsonde de Castaing (6). La spectrométrie Mössbauer confirme cette valeur (7).

D'après la figure 1, l'austénite s'enrichit très rapidement en carbone jusqu'à la limite de 2% environ. Corrélativement la ferrite associée apparaît très rapidement, d'abord, puis beaucoup plus lentement dès que l'austénite est pratiquement saturée. Elle se présente sous forme aciculaire, de type Widmanstätten (*fig.* 2). La microdureté est de $H_m^{20} = 240$; celle de l'austénite enrichie est de $H_m^{20} = 320$. L'observation au micros-

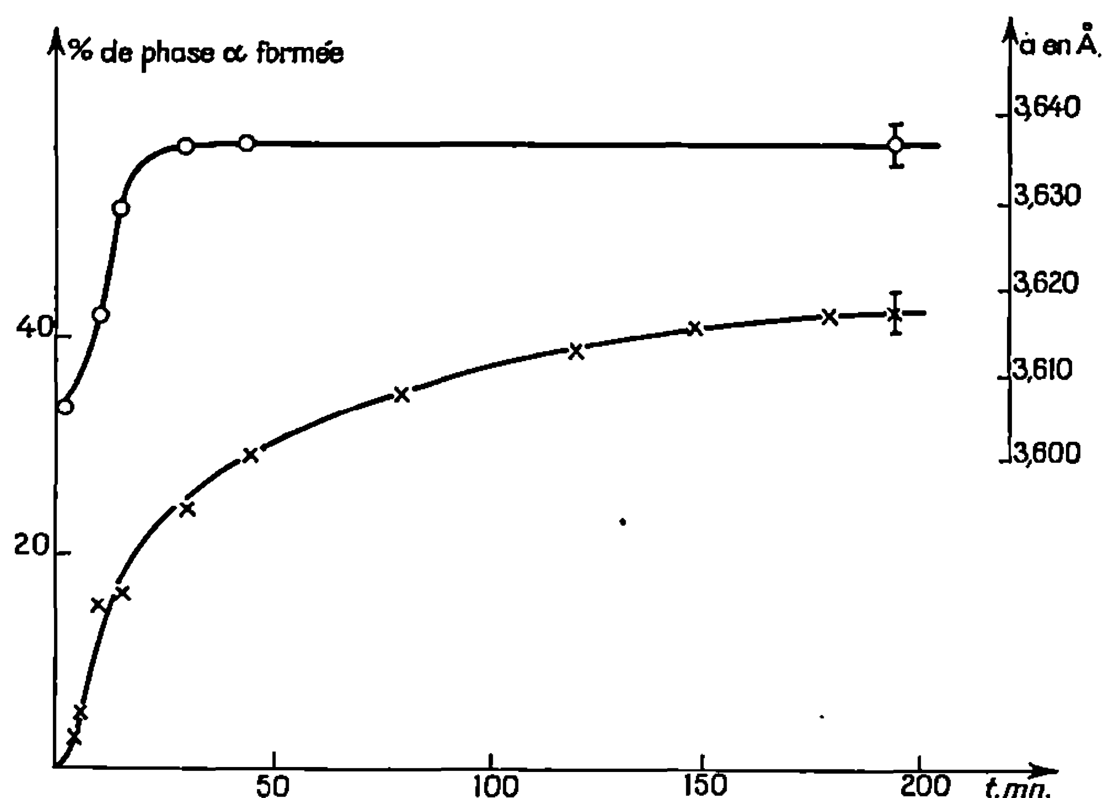


Fig. 1. — Variations du paramètre de l'austénite enrichie, O, en fonction de la durée de maintien à 420°C. Variation corrélative du taux de phase α, X.

cope électronique (*fig.* 3) confirme l'absence de carbures. La ferrite n'est pas maclée. Elle a une forte densité de dislocations et se présente sous forme lenticulaire.

On arrive donc à une structure ferrito-austénitique bien que l'alliage soit hypereutectoïde. Pour une durée de maintien supérieure à 195 mn, une deuxième réaction se produit. Au bout de 44 h la structure est formée de ferrite et de carbures qui apparaissent, soit dans la ferrite, soit à l'interface ferrite-austénite (*fig.* 4). Nous reviendrons dans une prochaine Note sur leur identification par microdiffraction des électrons.

Lorsqu'on prend des alliages moins riches en carbone mais hypereutectoïdes, l'enrichissement est beaucoup plus rapide et atteint la même limite. Seul le rapport des phases austénite-ferrite varie. Comme dans l'alliage à 1,50% C les carbures n'apparaissent que plus tard.

En conclusion, une addition de 3,9% de silicium permet de décomposer la transformation bainitique à 420°C en deux étapes distinctes :

(1) $\gamma \rightarrow \alpha + (\gamma)_{\text{saturée}}$,

(2) $\alpha + (\gamma)_{\text{saturée}} \rightarrow \alpha +$ carbures.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) J. Pomey, J. Deliry, M. Wintemberger, R. Lafont, P. Lesage et A. Diament, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1507.

(2) J. Pomey, *Mem. scient. Rev. Métall.*, 63, n° 6, 1966, p. 509-532.

(3) J. Deliry, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 62, nos 7-8, 1965, p. 527-550.

(4) C. S. Roberts, *Trans. A. I. M. E.*, 197, 1953, p. 203.

(5) L. Zwell, N. Ridley et H. Stuart, *Trans. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 1834.

(6) Microsonde du laboratoire de Génie métallurgique de l'E.N.S.M.I.M. de Nancy mise à notre disposition par le Professeur Alain Vignes..

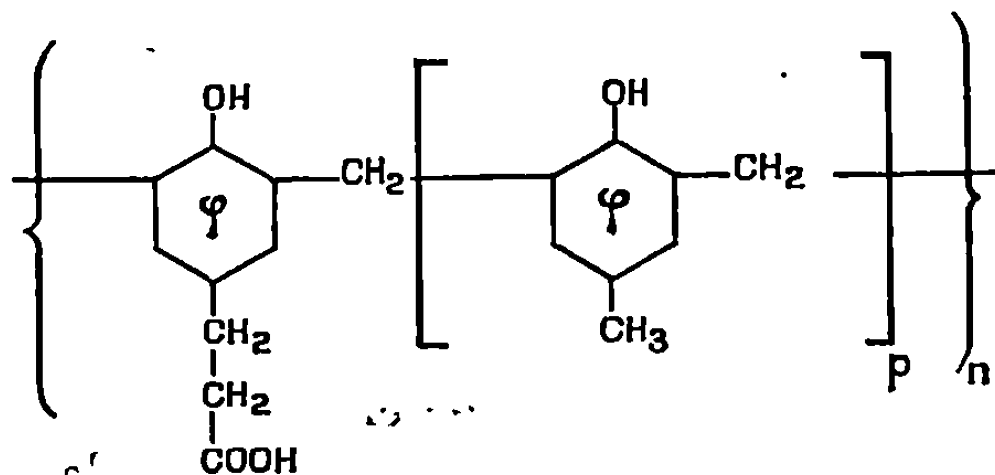
(7) J. M. Genin et G. Papadimitriou, Communication privée.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'influence de la structure des résines échangeuses d'ions sur leurs propriétés.* Note (*) de MM. **Henri Jullien** et **François Henry**, présentée par M. Georges Champetier.

La polycondensation en milieu acide de l'acide *p*-hydroxyphénylpropionique avec divers dihydroxyméthylphénols dérivés du *p*-crésol a permis de préparer trois résines échangeuses d'ions à groupements ionogènes régulièrement répartis. Les essais analytiques effectués montrent que cette répartition détermine en partie la sélectivité de ces résines, et que la fixation des ions et la séparation de mélanges d'ions sont affectées par les variations de cette donnée structurale.

Poursuivant l'étude entreprise de l'influence de la structure des résines échangeuses d'ions sur leurs propriétés, au moyen de macromolécules à groupements ionogènes régulièrement répartis [(1), (2)], nous avons fait la synthèse, en milieu acide, de polycondensats formophénoliques à base d'acide parahydroxyphénylpropionique (phlorétique), dont la formule générale est :



p pouvant prendre les valeurs 1, 2 ou 3, mais toujours la même dans un polycondensat donné.

Les variations de la capacité d'échange et de la sélectivité pour divers ions d'une résine à l'autre sont ensuite étudiées en fonction de *p*.

Préparation des résines. — Nous avons effectivement préparé les trois polycondensats suivants :

Résine FC : $p = 1$;
» FC_2 : $p = 2$;
» FC_3 : $p = 3$.

Ces résines ont été obtenues par réactions entre des quantités équimoléculaires d'acide phlorétique et, suivant le cas, de dihydroxy méthyl-2.6 *p*-crésol, de dihydroxy-2.2′ dihydroxyméthyl-3.3′ diméthyl-5.5′ diphénylméthane ou de bis-(hydroxy-2 hydroxyméthyl-3 méthyl-5 benzyl)-2.6 *p*-crésol [(3), (4)]. 0,05 mole d'acide phlorétique, 0,05 mole de dihydroxyméthylphénol et 1 g d'acide perfluoro-octanoïque sont dissous dans 450 cm³ de dioxanne sec, distillé sur hydrure de calcium. Cette solution est désoxygénée par barbotage de gaz inerte, puis chauffée à l'ébullition sous courant de gaz inerte. Le solvant est ensuite distillé lentement

jusqu'à obtention d'un gel de consistance sirupeuse. Le réacteur est alors mis sous pression réduite de gaz inerte, et chauffé ainsi pendant 3 h, pour achever la polycondensation à 110°. Le solide friable obtenu, très légèrement coloré en jaune, est broyé, abondamment lavé à l'eau chaude, puis à l'eau froide, et séché à l'étuve à 60°.

Analyse élémentaire. — Les trois résines obtenues présentent une certaine rétention d'eau, que nous n'avons pas cherché à éliminer pour éviter une dégradation de la macromolécule; nous l'avons dosée au moyen du réactif de K. Fischer, et les résultats obtenus par analyse élémentaire ont été corrigés en conséquence.

Tableau I.

		C %.	H %.	O %.	H_2O %.
FC.	Calculé	72,47	6,08	21,45	–
	Trouvé	71,73	6,44	21,36	1,91
FC_2.	Calculé	74,62	6,26	19,12	–
	Trouvé	73,89	6,83	19,28	1,10
FC_3.	Calculé	75,82	6,36	17,82	–
	Trouvé	75,74	6,34	17,64	1,82

Capacité d'échange. — La capacité d'échange de ces trois macromolécules a été mesurée par la méthode statique, en mettant en équilibre, à la température ambiante, 1 g de chaque résine avec 25 cm³ d'une solution 0,1 M dans l'ammoniaque 1,5 M de chacun des ions suivants : Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} et Cd^{++}. Après 3 h de mise en contact, filtration de la résine et dosage complexométrique de l'excès de réactif, nous avons calculé la quantité d'ions fixée dans les conditions précitées, ainsi que le coefficient apparent de sélectivité K_H^{Me} pour l'échange considéré.

Tableau II.

		Cations.						
		Ca^{++}.	Sr^{++}.	Ba^{++}.	Cu^{++}.	Ni^{++}.	Zn^{++}.	Cd^{++}.
Ions fixés (méquiv/g de résine sèche).	Résine FC	2,0	1,1	1,4	0,7	0,7	0,9	2,0
	» FC_2	2,5	2,0	2,2	3,5	2,9	3,2	2,8
	» FC_3	2,4	2,4	2,1	3,6	1,8	3,0	2,5
K_H^{Me}	Résine FC	0,10	0,036	0,056	0,015	0,021	0,026	0,11
	» FC_2	0,20	0,11	0,15	0,52	0,28	0,27	0,33
	» FC_3	0,33	0,55	0,40	0,58	0,28	1,4	0,75

Nous constatons des faits suivants :

1° Ainsi que nous l'avons déjà observé [(1), (2)], la proximité des groupes carboxyliques sur la macromolécule entraîne une sélectivité de la résine FC pour les ions alcalino-terreux, tandis que les résines FC_2 et FC_3 sont sélectives des ions des métaux usuels.

2° L'ordre de sélectivité pour les alcalino-terreux, qui est Ca > Ba > Sr sur les résines FC et FC_2, devient Sr > Ba > Ca pour la résine FC_3.

3° Ces trois résines sont dans l'ensemble assez fortement sélectives du zinc et du cadmium, vis-à-vis du cuivre et du nickel.

4° La sélectivité de chaque résine, et l'évolution de cette sélectivité de FC à FC_3, sont plus faiblement marquées que lors des essais antérieurs. Ceci tend à confirmer l'hypothèse suivant laquelle ces phénomènes sont essentiellement d'origine stérique, la longueur de la chaîne propionique permettant une fixation plus facile de tous les ions, quelle que soit leur taille.

Séparation de mélanges d'ions. — Désirant vérifier ces résultats par leur application à la séparation effective de mélanges d'ions, nous avons mis en présence 0,5 g de chaque résine avec 20 cm^3 de la solution des mélanges binaires suivants : Ca^{++}-Cu^{++}, Ca^{++}-Cd^{++}, Cu^{++}-Ni^{++}, Cu^{++}-Zn^{++}, Cd^{++}-Zn^{++}. Ces solutions sont obtenues par le mélange de 10 cm^3 de chacune des deux solutions ayant servi lors de l'essai individuel de chaque ion, de sorte que si la concentration de celui-ci diminue de moitié, la force ionique de la solution reste constante. Après 3 h de mise en contact avec agitation, la résine est filtrée et lavée par 30 cm^3 d'eau distillée. Le filtrat est dilué à 200 cm^3 par une solution de tampon ammoniacal. Si la solution contient du calcium, il est dosé sur une partie aliquote par complexométrie; les autres ions sont dosés par polarographie.

Pour chaque essai sont donnés la quantité de chaque ion fixée par la résine, le coefficient β, rapport de ces quantités entre elles, et, pour comparaison, le rapport K des coefficients K_H^{Me} des essais individuels correspondants.

Tableau III.

		Mélanges.				
		Ca^{++}-Cu^{++}.	Ca^{++}-Cd^{++}.	Cu^{++}-Ni^{++}.	Cu^{++}-Zn^{++}.	Cd^{++}-Zn^{++}.
Résine FC.	méquiv/g....	1,0-1,4	1,0-2,5	2,5-0,0	2,6-0,3	2,0-0,4
	β.........	0,71	0,40	∞	8,7	5,5
	K........	6,7	0,91	0,71	0,58	4,2
» FC_2	méquiv/g....	0,7-1,6	0,8-2,0	2,9-0,6	3,7-1,4	2,4-1,3
	β.........	0,44	0,40	4,8	2,6	1,8
	K........	0,38	0,61	1,9	1,4	0,89
» FC_3	méquiv/g....	1,4-2,1	0,9-2,7	3,1-0,3	3,9-2,0	2,1-1,9
	β.........	0,67	0,33	10	2,0	1,1
	K........	0,57	0,44	2,1	0,41	0,50

Ainsi que nous l'attendons en général, ces résines sont sélectives du cuivre et du cadmium vis-à-vis du calcium. La sélectivité pour le cuivre passe par un maximum avec la résine FC_2; celle pour le cadmium augmente de FC à FC_3.

Vis-à-vis des mélanges Cu^{++}-Ni^{++}, Cu^{++}-Zn^{++} et Cd^{++}-Zn^{++}, le comportement de ces macromolécules n'est pas toujours celui attendu : la sélectivité pour le cuivre reste toujours forte, celle pour le zinc ne se manifeste jamais. Toutefois, l'évolution de cette sélectivité, de FC à FC_3, se rapproche de ce que nous attendons : augmentation de la sélectivité pour le cuivre en présence de nickel, et surtout diminution de la sélectivité pour le cuivre et le cadmium en présence de zinc.

En conclusion, parmi les paramètres déterminant les propriétés des échangeurs d'ions, la répartition des groupes ionogènes influe sur la sélectivité de ces résines. La fixation des ions et la séparation de mélanges d'ions sont affectées par les variations de cette donnée structurale.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) H. Jullien, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1514.
(2) H. Jullien, F. Henry et J. Petit, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1945.
(3) F. Ullmann et K. Brittner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 2539.
(4) A. Zinke et F. Hanus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 74, 1941, p. 205.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée du C.N.R.S.,* 2-8, *rue Henry-Dunant,* 94-*Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Comportement thermique et cristallographie des schoenites* $M^{I}_{2}Cu(AB_4)_2.6\,H_2O$ *avec* $M^{I} = NH_4$ *ou* Rb *et* $AB_4 = SO_4$ *ou* BeF_4. Note (*) de MM. **Jean-Claude Tedenac** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

La dissociation thermique des quatre schoenites est présentée. Une étude cristallographique a permis de définir les paramètres cristallins des quatre hexahydrates de départ et des deux dihydrates : $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2.2\,H_2O$ et $Rb_2Cu(SO_4)_2.2\,H_2O$.

Les composés $(NH_4)_2Cu(BeF_4)_2.6\,H_2O$ et $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2.6\,H_2O$ cristallisent dans le même groupe d'espace $P\,2_1/c$ du système monoclinique avec deux motifs par maille. Ils donnent une solution-solide de substitution dans tout le domaine de composition compris entre les deux sels doubles ([1]). Malgré cet isomorphisme, le comportement thermique des sels des familles sulfate ou fluoroberyllate est différent [([2]), ([3])]; cette Note est la présentation des résultats obtenus quand le cation divalent est Cu^{2+}.

La préparation des schoenites sulfates découle des diagrammes d'équilibre du système ternaire M_2SO_4-$CuSO_4$-H_2O [([4]), ([5]), ([6])]; celle relative aux schoenites fluoroberyllates a déjà été précisée ([1]).

1. Comportement thermique. — Les essais ont été réalisés avec une montée en température de 5 à 10°C/h en atmosphère contrôlée. Les phases intermédiaires ont été identifiées par diffraction X. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II. Ceux relatifs à $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2.6\,H_2O$ sont en accord, en ce qui concerne la nature des phases isolées, avec ceux de Bhownick et Ray ([7]); Kohler et Francke ([8]) n'ont signalé qu'un hydrate entre le sel hexahydraté et l'anhydre. Le sel double $Rb_2Cu(SO_4)_2.6\,H_2O$ n'a fait l'objet d'aucune publication, mise à part sa préparation.

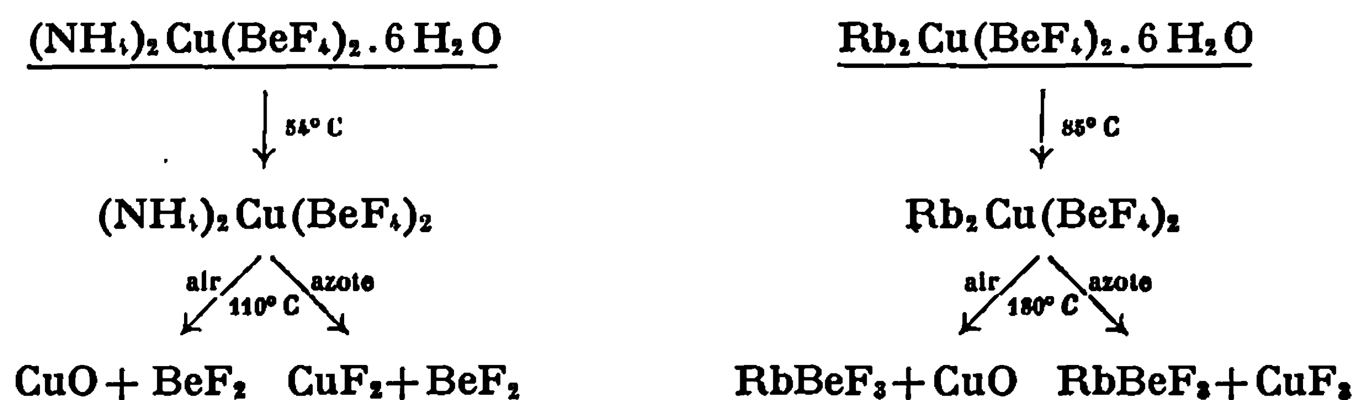
Tableau I.

Thermolyse des schoenites sulfates.

$(NH_4)_2Cu(SO_4)_2.6\,H_2O$	$Rb_2Cu(SO_4)_2.6\,H_2O$
↓ 45° C	↓ 63° C
$(NH_4)_2Cu(SO_4)_2.2\,H_2O$	$Rb_2Cu(SO_4)_2.2\,H_2O$
↓ 110° C	↓ 91° C
$(NH_4)_2Cu(SO_4)_2.0,5\,H_2O$	$Rb_2Cu(SO_4)_2$
↓ 150° C	↓ 554° C
$(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$	$CuO + Rb_2SO_4$
↓ 200° C	
$CuSO_4$	

TABLEAU II.

Thermolyse des schoenites fluoroberyllates.



Les températures figurant sur les tableaux sont celles enregistrées sous une pression de 1 atm; dans chaque cas, elles correspondent au début de la perte de poids.

2. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Les valeurs des paramètres des quatre scoehnites sont présentées dans le tableau III. Elles ont été affinées à partir des diagrammes Debye-Scherrer enregistrés sur goniomètre. Par les extinctions systématiques, on vérifie l'appartenance de ces composés au système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1/c$. Le nombre de motifs par maille est $Z = 2$.

TABLEAU III.

Caractéristiques cristallographiques des schoenites $M^I_2Cu(AB_4)_2.6H_2O$.

M^I	NH_4.		Rb.	
AB_4	SO_4.	BeF_4.	SO_4.	BeF_4.
$a \pm 0,004$ Å	6,308	6,227	6,224	6,200
$b \pm 0,005$ Å	12,393	12,417	12,353	12,223
$c \pm 0,004$ Å	9,212	9,213	9,264	9,200
$\beta \pm 0°,05$	106,07	105,95	105,36	104,72
$V_x \pm 0,6$ Å^3	692,0	684,9	686,8	673,8
$\Delta_x \pm 0,003$ g/cm^3	1,920	1,831	2,582	2,526

Les constantes de réseau des sels dihydratés, déterminées après affinement, sont les suivantes :

pour $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2.2H_2O$:

$$a = 12,22_{3\pm4}\,Å, \quad b = 10,43_{6\pm5}\,Å, \quad c = 7,78_{7\pm4}\,Å, \quad \beta = 93°,5_{9\pm5},$$
$$V_x = 991,_{3\pm6}\,Å^3, \quad d_x = 2,18_{5\pm3}\,g/cm^3, \quad Z = 4;$$

pour $Rb_2Cu(SO_4)_2.2H_2O$:

$$a = 12,30_{4\pm4}\,Å, \quad b = 10,31_{6\pm5}\,Å, \quad c = 7,84_{3\pm4}\,Å, \quad \beta = 92°,7_{0\pm5},$$
$$V_x = 994,_{4\pm6}\,Å^3, \quad d_x = 3,09_{0\pm4}\,g/cm^3, \quad Z = 4.$$

Pour ces deux composés, les lois d'extinction sont celles du groupe spatial $P\,2_1/c$. Ils sont isotypes de $K_2Cu(SO_4)_2.2H_2O$ ([9]).

3. Conclusions. — L'ensemble des résultats obtenus permet de retrouver, pour les sels doubles à $6\,H_2O$, une des propriétés déjà signalée : la substitution d'anions SO_4^{2-} par des anions BeF_4^{2-} plus volumineux provoque une contraction de la maille élémentaire du sel double [(1), (2), (3), (10)].

Par ailleurs, dans une même famille de composés hexahydratés, le remplacement de NH_4^+ par Rb^+ provoque une diminution du volume de maille. Cette différence est plus marquée pour les schoenites fluoroberyllates que pour les schoenites sulfates, phénomène qui se retrouve pour l'ensemble des hexahydrates considérés [(2), (3)]. Les sels doubles correspondants dihydratés, en revanche, n'obéissent pas à cette règle. En effet, la substitution de l'ammonium par le rubidium dans la combinaison $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2.2\,H_2O$ se traduit par une augmentation du volume de la maille.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) Tedenac, Avinens, Cot et Maurin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 240.
(2) Granier, Cot et Maurin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p.818.
(3) Granier et Avinens, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1172.
(4) Schreinemackers, *Z. Phys. Chem.*, 69, 1910, p. 557.
(5) Caven et Mitchell, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 1428.
(6) Tutton, *Proc. Roy. Soc. London*, 98, 1920, p. 67.
(7) Bhownick et Ray, *Ind. J. Phys.*, 53, 1961, p. 499 et 36, 1965, p. 307.
(8) Kohler et Francke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 331, 1964, p. 17.
(9) Tardy et Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 9, 1968, p. 3651.
(10) Crouzet et Aleonard, *Materials Research Bulletin*, 4, n° 5, 1969, p. 297.

(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique et thermique de quelques schoenites*. Note (*) de MM. **William Granier** et **Christian Avinens**, présentée par M. Georges Champetier.

Les paramètres cristallographiques des sels de formule $(NH_4)_2M^{II}(AB_4)_2, 6H_2O$ où $M^{II} = Co^{++}$, Ni^{++} et Zn^{++}; $AB_4 = SO_4^=$ et $BeF_4^=$ sont précisés et les diverses étapes de leur évolution thermique sont décrites.

Une étude d'ensemble des sels doubles de type schoenite : $M^I_2M^{II}(AB_4)_2, 6H_2O$ est développée dans notre laboratoire [(1), (2), (3)]. Cette Note présente les résultats cristallographiques et thermiques, sur les sels de cette série, pour lesquels M^I est l'ammonium, M^{II} le cobalt, le nickel et le zinc, $AB_4^=$ l'anion sulfate ou fluoroberyllate.

A la température du laboratoire, toutes les schoenites ont une solubilité congruente. La méthode de préparation que nous avons retenue est donc très simple : elle consiste à dissoudre dans le minimum d'eau des quantités équimoléculaires de sulfate ou de fluoroberyllate d'ammonium et de sulfate ou de fluoroberyllate du métal divalent. La solution obtenue donne le sel double par concentration ou par précipitation alcoolique. Nous préparons les fluoroberyllates de cobalt, nickel et zinc par action d'une solution d'acide fluorhydrique sur une suspension aqueuse d'hydroxyde de beryllium et d'oxyde ou de carbonate du métal de transition (1). Nous avons retenu la méthode de Ray (4) pour préparer le fluoroberyllate d'ammonium.

Les sels doubles $(NH_4)_2M^{II}(AB_4)_2, 6H_2O$ appartiennent au système monoclinique, groupe d'espace $P\,2_1/c$ et ont deux motifs par maille. Les paramètres que nous avons déterminés sont groupés dans le tableau I; ils permettent une indexation précise des diagrammes Debye-Scherrer.

TABLEAU I.

Paramètres cristallographiques de quelques schoenites d'ammonium.

	Co.		Ni.		Zn.	
	SO_4.	BeF_4.	SO_4.	BeF_4.	SO_4.	BeF_4.
a ± 0,004 Å	6,242	6,138	6,256	6,156	6,257	6,161
b ± 0,004 Å	12,549	12,553	12,420	12,517	12,545	12,575
c ± 0,006 Å	9,255	9,276	9,200	9,215	9,254	9,272
β ± 0,07°	106,98	106,78	106,99	106,76	106,85	106,56
V ± 0,5 Å³	693,3	684,3	687,5	679,8	695,1	688,5
dx ± 0,002 g/cm³	1,892	1,810	1,908	1,821	1,918	1,830

Le tableau II rassemble les résultats des essais thermogravimétriques réalisés à l'air, avec des poids d'échantillon correspondant à la millimole et une montée de température de 10°C/h. Nous constatons que le passage

TABLEAU II.

Limites de stabilité thermique des combinaisons successives, formées par évolution thermique des schoenites $(NH_4)_2M^{II}(AB_4)_2, 6H_2O$.

	Co.		Ni.		Zn.	
	SO_4.	BeF_4.	SO_4.	BeF_4.	SO_4.	BeF_4.
$(NH_4)_2M^{II}(AB_4)_2, 6H_2O$ (°C)...	80	80	100	100	60	70
$(NH_4)_2M^{II}(AB_4)_2, 2H_2O$ (°C)...	160	–	–	–	–	–
$(NH_4)_2M^{II}(AB_4)_2$ (°C).........	260	135	278	140	230	160
$(NH_4)_2M^{II}_2(AB_4)_3$ (°C).........	290	–	330 (*)	–	360 (*)	–
Composition de l'échantillon au terme de l'essai........	$CoSO_4$	$CoF_2 + BeF_2$	$NiSO_4$	$NiF_2 + BeF_2$	$ZnSO_4$	$ZnF_2 + BeF_2$

(*) Ces températures, qui correspondent à des points d'inflexion des courbes thermogravimétriques, sont certainement supérieures à la limite de stabilité thermique de ces phases.

au sel anhydre est direct sauf pour le sulfate de cobalt et d'ammonium qui donne un dihydrate. Dans chacune des deux familles, sulfate et fluoroberyllate, la schoenite de nickel et d'ammonium présente la stabilité thermique la plus grande.

Les schoenites anhydres se décomposent à leur tour; à partir de 230 à 280°C pour les sulfates et de 135 à 160°C pour les fluoroberyllates, conduisant à de nouveaux sels doubles de formule $(NH_4)_2M^{II}_2(AB_4)_3$. Ces composés de type langbéinite appartiennent au système cubique, groupe d'espace $P\,2_13$. Sur les thermogrammes un bref palier de poids constant traduit la formation de $(NH_4)_2Co_2(SO_4)_3$, il est réduit à un point d'inflexion pour les composés correspondants du nickel et du zinc.

Seule l'analyse thermique différentielle contrôlée par diffractométrie X nous a permis de nous assurer de l'existence de ces composés dans le cas des fluoroberyllates.

Au terme de l'évolution thermique des schoenites sulfates ou fluoroberyllates nous recueillons, pour les premières les sulfates des métaux de transition, pour les secondes le mélange des fluorures de ces métaux et de fluorure de beryllium.

De l'ensemble de ces résultats quelques considérations se dégagent. On sait que dans une schoenite, la sphère de coordination du métal divalent est assurée par les six molécules d'eau. Il ressort de notre étude que dans l'octaèdre $M^{II}(H_2O)_6$, la distance « nickel-oxygène » est certainement plus courte que les distances « cobalt-oxygène » ou « zinc-oxygène », puisque d'une part la maille des composés $(NH_4)_2Ni(AB_4)_2, 6H_2O$ est sensiblement plus petite, d'autre part les températures de début de déshydratation de ces sels sont plus élevées.

Comme les sels hydratés de type $M^{II}AB_4, xH_2O$ (1), les aluns $M^IM^{III}(AB_4)_2$ $12H_2O$ (5) ou les schoenites de rubidium $Rb_2M^{II}(AB_4)_2, 6H_2O$ (2), les

schoenites d'ammonium ont une maille plus volumineuse si $AB_4 = SO_4^=$ bien que l'anion fluoroberyllate soit plus gros. Nous pensons que les liaisons hydrogène plus énergiques dans le cas des fluoroberyllates que dans celui des sulfates sont responsables de ce phénomène.

Cette étude met également en évidence la fragilité thermique de $BeF_4^=$, puisque les fluoroberyllates doubles anhydres $(NH_4)_2M^{II}(BeF_4)_2$ se décomposent à des températures bien plus basses que les sulfates correspondants pour conduire au mélange des fluorures $BeF_2 + M^{II}F_2$.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) Tedenac, Granier, Norbert et Cot, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1368.
(2) Granier, Cot et Maurin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 818.
(3) Tedenac et Cot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1169.
(4) Ray, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 205, 1932, p. 257.
(5) Lari-Lavassani, Avinens et Cot, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1782.

(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouveaux composés oxygénés du chrome et du manganèse de degré d'oxydation + V.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Barraud, Roger Olazcuaga, Gilles Le Flem** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs ont isolé deux composés, $NaBaCrO_4$ et $NaBaMnO_4$, dont la structure dérive de celle de $K_2SO_4\beta$ grâce à un ordre cationique. Des mesures magnétiques confirment le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse.

Un certain nombre d'auteurs antérieurs ont montré qu'il était possible de stabiliser le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse dans des composés alcalins ou alcalino-terreux [(1) à (7)]. Dans tous les cas où ils appartiennent à un type de structure connue — $Sr_3(PO_4)_2$, apatite, spodiosite, zircon — le chrome ou le manganèse y sont caractérisés par un environnement tétraédrique.

Les phases obtenues sont toutes isotypes des orthophosphates ou des orthovanadates correspondants.

Partant de cette remarque nous nous proposons, dans cette Note, de décrire deux nouveaux composés oxygénés du chrome et du manganèse : $NaBaCrO_4$ et $NaBaMnO_4$ isotypes de la variété basse température de l'orthovanadate double de sodium et de baryum $NaBaVO_4$.

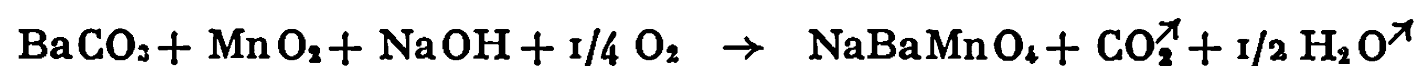
$NaBaCrO_4$ s'obtient par action de la soude fondue en excès sur le chromate de baryum $BaCrO_4$. Sous vide à 760°C la réaction dure 5 h. Pour compenser les pertes par volatilisation la quantité de soude initiale doit être alors double de celle correspondant au schéma



$$BaCrO_4 + NaOH \rightarrow NaBaCrO_4 + 1/2\, H_2O\nearrow + 1/4\, O_2\nearrow$$

$NaBaCrO_4$ se présente sous forme d'une poudre bleu vert. Très hygroscopique, il s'oxyde instantanément à l'air et doit être conservé en tube scellé sous vide.

$NaBaMnO_4$ provient de l'action d'un excès de soude sur un mélange équimolaire de MnO_2 et de $BaCO_3$. Pour un traitement thermique à l'air de 15 h à 500°C la quantité de soude initiale est le quintuple de celle donnée par la réaction



$$BaCO_3 + MnO_2 + NaOH + 1/4\, O_2 \rightarrow NaBaMnO_4 + CO_2\nearrow + 1/2\, H_2O\nearrow$$

L'excès de soude est éliminé par lavage à l'eau. Le produit obtenu est une poudre vert foncé stable à l'air.

$NaBaCrO_4$ et $NaBaMnO_4$ cristallisent dans le système orthorhombique. et sont isotypes de la variété basse température de $NaBaVO_4$, dont la structure dérive de celle de $K_2SO_4\beta$ [(8), (9)].

Le tableau I permet de comparer les indexations des spectres de poudre avec celui du vanadate.

TABLEAU I.

	$NaBaVO_4$.		$NaBaCrO_4$.		$NaBaMnO_4$.	
h k l.	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å).
2 0 0.......	7,45	7,33	7,39	7,36	7,49	7,39
2 1 1.......	4,13	4,13	4,16	4,15	4,15	4,14
4 0 0.......	–	–	3,68	3,68	3,70	3,70
4 1 1.......	2,96	2,96	2,98	2,97	2,97	2,97
4 0 2.......		2,97				
0 2 0.......	2,91	2,91	2,90	2,90	2,88	2,88
2 2 0.......	2,70	2,70	2,70	2,70	2,69	2,69
4 1 2.......	–	–	2,64	2,64	–	–
6 0 0.......	–	–	2,45	2,45	2,47	2,47
2 0 4.......	2,38	2,37	2,375	2,375	2,367	2,364
6 1 1.......	2,198	2,197	2,207	2,204	2,211	2,210
6 0 2.......		2,198				2,209
4 2 2.......	2,079	2,073	2,075	2,075	2,071	2,069
4 0 4.......		2,069				
6 0 3.......	1,971	1,973	–	–	–	–
6 1 3.......	1,872	1,868	1,875	1,873	1,872	1,872
8 0 0.......	1,845	1,841	1,839	1,840	1,848	1,849
2 3 1.......				1,839	1,828	1,829
8 1 1.......	1,723	1,722	1,725	1,727	1,733	1,734
8 0 2.......						1,733
4 3 1.......	1,692	1,688	1,687	1,687	1,681	1,682
0 3 3.......	1,682	1,676	1,675	1,674	1,663	1,664
8 1 3.......	1,554	1,549	–	–	–	–
6 2 4.......	1,503	1,499	–	–	1,498	1,497
8 2 2.......	1,485	1,481	1,485	1,484	–	–
8 0 4.......						
10 0 0.......	–	–	–	–	1,479	1,479
0 4 0.......	–	–	–	–	1,442	1,442
0 2 6.......	1,458	1,453	1,449	1,449	1,438	1,439
10 0 2.......	–	–	–	–	1,418	1,418
10 1 0.......	–	–	1,426	1,426	–	–
2 4 0.......	–	–	1,423	1,423	–	–
10 1 1.......	–	–	1,412	1,412	–	–

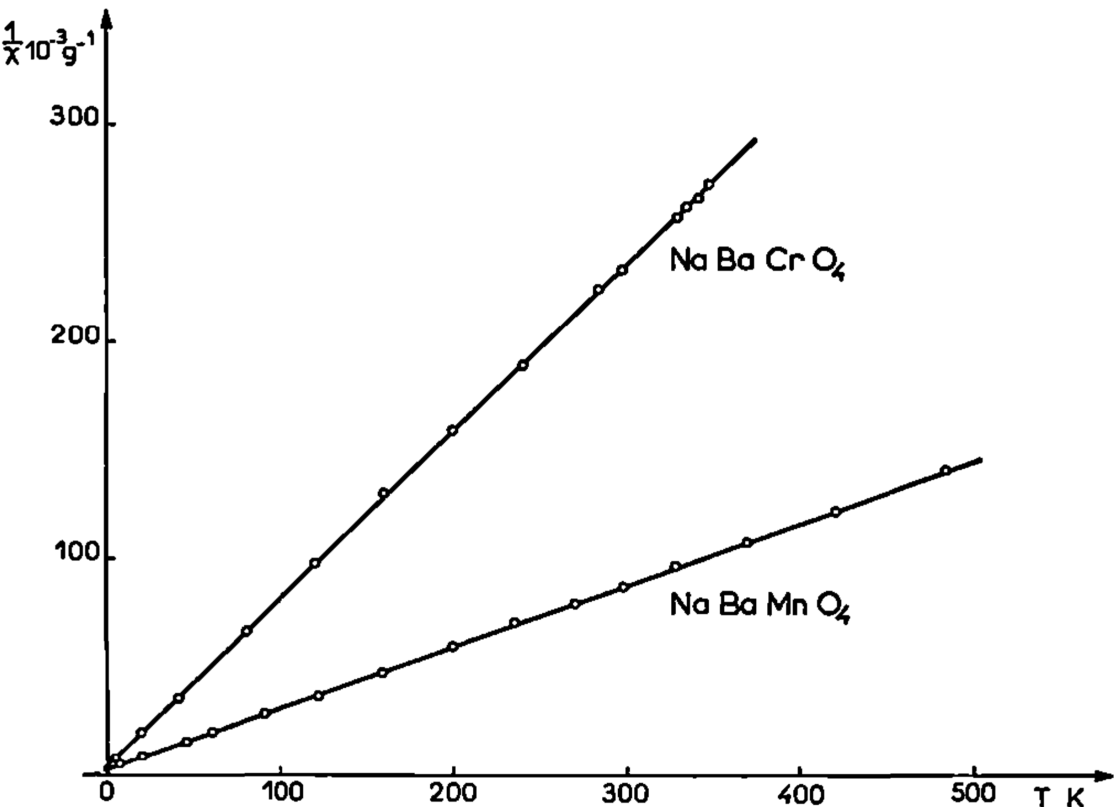
Le tableau II résume les caractères cristallographiques : le paramètre *a* de $NaBaVO_4$, $NaBaCrO_4$ et $NaBaMnO_4$ est double de celui de $K_2SO_4\beta$, cette remarque impliquant une distribution ordonnée des ions Na^+ et Ba^{2+} dans la direction O*x*. Il s'ensuit un abaissement de symétrie de la maille entraînant un changement du groupe d'espace qui devient P $2_1/m$ C^2_{2h}

(règle d'existence : $(0k0) : k = 2n$). L'existence au sein du réseau de groupements CrO_4^{3-} et MnO_4^{3-} résulte de l'analogie avec la structure $K_2SO_4\beta$.

TABLEAU II.

	$K_2SO_4\beta$.	$NaBaVO_4$.	$NaBaCrO_4$.	$NaBaMnO_4$.
a (Å)	7,485	14,660	14,718	14,790
b (Å)	5,726	5,810	5,802	5,770
c (Å)	10,067	10,030	10,036	9,960
Groupe d'espace	P *nma*	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Z	4	8	8	8
d_{calc}	–	–	4,29	4,39
d_{obs}	–	–	4,34	4,37

Pour vérifier les degrés d'oxydation du chrome et du manganèse nous avons déterminé les susceptibilités magnétiques de 4 à 300 K dans un champ pouvant atteindre 25 kOe. Les courbes $1/\chi = f(T)$ caractérisent des lois de Curie-Weiss. Pour $NaBaCrO_4$ la constante de Curie ramenée à un atome de chrome égale 0,355, valeur qui correspond à un moment effectif de 1,69 μ_B.



Pour $NaBaMnO_4$ la constante de Curie est égale à 0,98, correspondant à un moment effectif de 2,80 μ_B (*figure*). Les valeurs théoriques pour la seule contribution de spin sont respectivement de 1,73 et de 2,83 μ_B. L'absence pratiquement de toute contribution orbitale s'explique par l'environnement tétraédrique du chrome et du manganèse qui entraîne le blocage du moment orbital. Les points de Curie sont négatifs; comme il était à prévoir leurs valeurs sont faibles $|\theta_c|$ est légèrement supérieur dans le cas du manganèse (9 K au lieu de 4 K). Degré d'oxydation et

environnement structural des deux éléments de transition se trouvent donc ainsi confirmés.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) H. Lux, *Z. Naturforschg.*, 1, 1946, p. 281.
(2) W. Klemm, *Angew. Chem.*, 16, 1954, p. 469.
(3) E. Banks et K. L. Jaunarajs, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 78.
(4) W. Johnson, *Miner. Mag.* (London), 32, 1960, p. 408.
(5) G. Buisson, F. Bertaut et J. Mareschal, *Comptes rendus*, 11, 1964, p. 259.
(6) H. Schwarz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 322, 1963, p. 1-15 et 129-137; 323, 1963, p. 275.
(7) R. Scholder, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1112.
(8) R. Klement et P. Kresse, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 310, 1961, p. 54.
(9) G. Le Flem et R. Olazcuaga, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2769.

(*Service de Chimie minérale structurale*
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération*,
33-*Talence, Gironde*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des β-(benzofuryl-3) éthylamines et quelques-uns de leurs dérivés.* Note (*) de MM. **Claude Fournier** et **François Boyer**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction de Curtius appliquée aux acides β-(benzofuryl-3) propioniques conduit aux éthylamines correspondantes; ces dernières ont été isolées et identifiées; un certain nombre de composés en dérivant sont décrits.

La préparation des isocyanates et des composés qui en dérivent tels que les uréthanes, les urées, et les amines, peut être conduite avec succès au moyen de la dégradation de Curtius ([1]), cette méthode possédant l'avantage de conduire à des amines primaires rigoureusement exemptes d'amines secondaires et tertiaires. La position du groupement aminé est en général parfaitement définie. Cette réaction appliquée aux acides β-(benzofuryl-3) propioniques devait nous conduire à l'obtention de β-(benzofuryl-3) éthylamines dont la structure ne diffère de celle des tryptamines que par le remplacement du groupement NH du noyau indolique par un atome d'oxygène.

La préparation des isocyanates à partir des acides procède de la décomposition des acides en isocyanates et azote; les azides dérivent des acides, soit par action de NO_2H sur les hydrazides, soit par l'action de l'azide de sodium sur les chlorures d'acide. Nous avons adopté la première méthode, les chlorures des acides β-(benzofuryl-3) propioniques ne pouvant être isolés avec un degré de pureté suffisant pour éliminer toute cause de réaction parasite.

L'ensemble des réactions conduisant des acides β-(benzofuryl-3) propioniques aux amines primaires correspondantes et à leurs dérivés peut se résumer dans le schéma suivant :

— β-(benzofuryl-3) propionate de méthyle (I *a*) : Par estérification de l'acide correspondant ([2]) au moyen de CH_3OH contenant 5 % d'HCl gazeux. Liquide jaune ambré non distillable utilisé à l'état brut pour les synthèses ultérieures.

— β-(méthoxy-5 benzofuryl-3) propionate de méthyle (I *b*) : Solide blanc, F 52° (de l'alcool méthylique).

Analyse : $C_{13}H_{14}O_4$, calculé %, C 66,66; H 5,98; trouvé %, C 68,52; H 6,01.

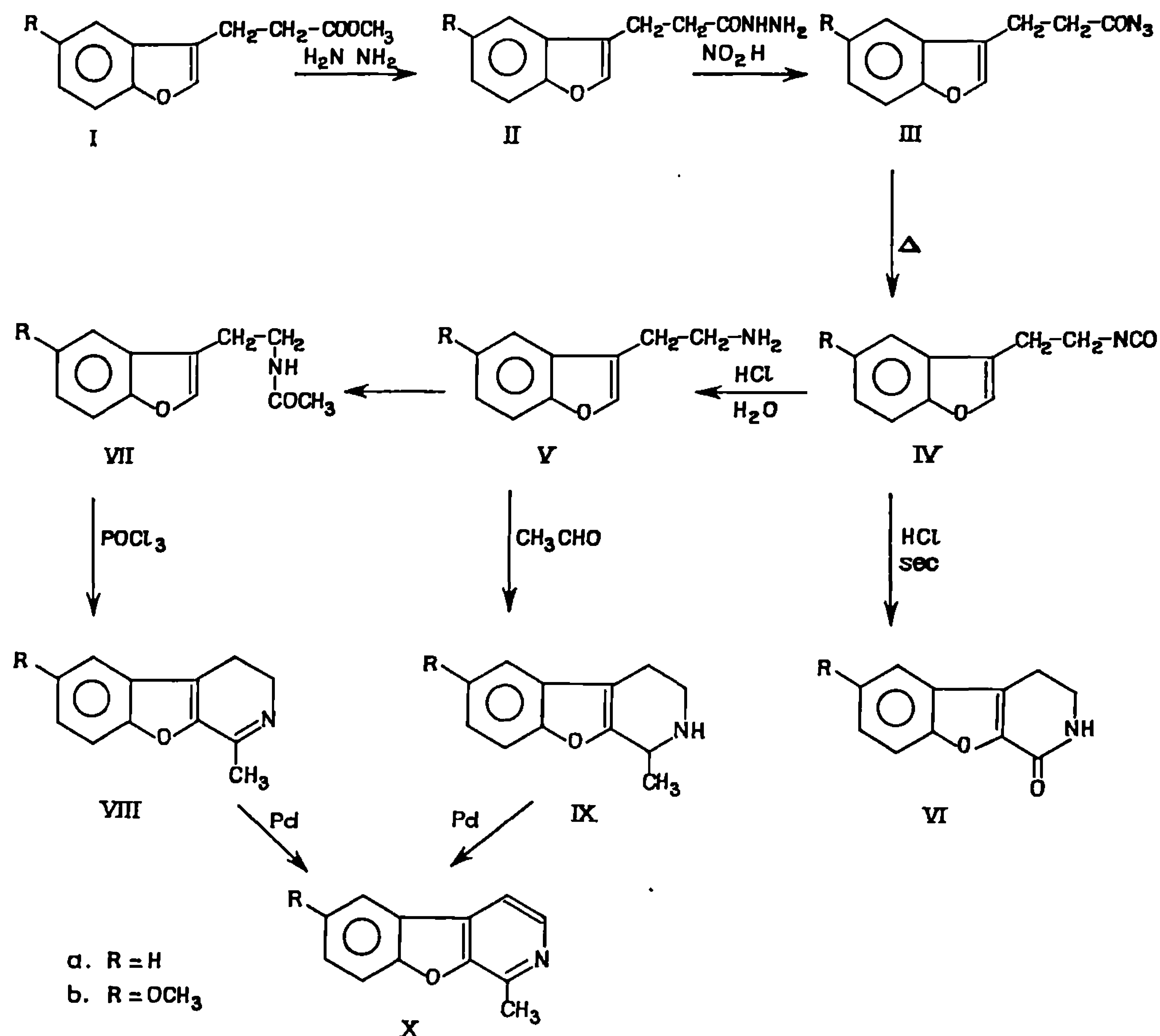
— β-(benzofuryl-3) propionhydrazide (II *a*) : Par action pendant 2 mn à 140° de l'hydrate d'hydrazine sur l'ester (I *a*). Solide blanc, F 100° (de l'alcool).

Analyse : $C_{11}H_{12}N_2O_2$, calculé %, C 64,70; H 5,88; N 13,72; trouvé %, C 64,54, H 5,79; N 13,70.

— β-(méthoxy-5 benzofuryl-3) propionhydrazide (II *b*) : Solide blanc, F 116° (de l'alcool).

Analyse : $C_{12}H_{14}N_2O_3$, calculé %, C 61,54; H 5,98; N 11,96; trouvé %, C 61,48; H 5,88; N 11,84.

— β-(benzofuryl-3) propionazide (III *a*) : Par action du nitrite de sodium sur une solution aqueuse chlorhydrique de l'hydrazide (H *a*), l'azide étant



extrait dès sa formation au moyen d'éther surnageant le milieu réactionnel. Solide blanc fondant avec perte d'azote à 63°.

— β-(méthoxy-5 benzofuryl-3) propionazide (III *b*) : Poudre blanche se décomposant avec perte d'azote vers 80°.

Au cours des réactions conduisant aux azides il se forme une petite quantité d'hydrazides secondaires fondant respectivement à 135° pour R = H, et 200° pour R = OCH_3.

Analyse : $C_{22}H_{20}N_2O_4$, calculé %, C 70,21; H 5,31; N 7,44; trouvé %, C 69,80; H 5,48; N 7,42.

$C_{24}H_{24}N_2O_6$, calculé %, C 66,05; H 5,50; N 6,42; trouvé %, C 65,72; H 5,38; N 6,29.

— β-(benzofuryl-3) éthylamine (V *a*) : Par décomposition de l'azide correspondant dans le benzène bouillant et hydrolyse de l'isocyanate (IV *a*) formé par l'eau chlorhydrique. Solide blanc fondant à 92° (du benzène).

Analyse : $C_{10}H_{11}NO$, calculé %, C 74,53; H 6,83; N 8,69; trouvé %, C 74,60; H 6,87; N 8,62.

Chlorhydrate, F 180°; $C_{10}H_{11}NO$, HCl, calculé %, Cl 17,97; trouvé %, Cl 18,04.

— β-(méthoxy-5 benzofuryl-3) éthylamine (V *b*) : Liquide jaune pâle.

Chlorhydrate, F 170°; $C_{11}H_{13}NO_2$, HCl, calculé %, Cl 15,60; trouvé %, Cl 15,43.

Iodométhylate, F 184°; $C_{14}H_{20}NIO_2$, calculé %, I 35,19; trouvé %, I 35,35.

— (Céto 2′ tétrahydro-1′.2′.3′.4′ pyrido-3′.4′ : 2.3) méthoxy-5 benzofuranne (VI *b*) : Par passage d'un courant d'HCl gazeux sec dans la solution benzénique bouillante d'isocyanate (IV *b*). Solide blanc, F 242° (de l'alcool).

Analyse : $C_{12}H_{11}O_3N$, calculé %, C 66,35; H 5,06; N 6,45; trouvé %, C 66,52; H 5,27; N 6,47.

— β-(méthoxy-5 benzofuryl-3) acétyl-éthylamide (VII *b*) : Par acétylation dans l'acide acétique de l'amine (V *b*). F 116° (de l'alcool et de l'eau).

Analyse : $C_{13}H_{15}NO_3$, calculé %, C 66,95; H 6,43; N 6,00; trouvé %, C 67,08; H 6,54; N 5,92.

— (méthyl-2′ dihydro-5′.6′ pyrido-3′.4′ : 2.3) méthoxy-5 benzofuranne (VIII *b*) : Par cyclisation en présence de $POCl_3$ dans le benzène du dérivé acétylé (VII *b*). Huile jaune utilisée à l'état brut pour les synthèses ultérieures.

— (méthyl-2′, tétrahydro-1′.2′.5′;.6′ pyrido-3′.4′ : 2.3) méthoxy-5 benzofuranne (IX *b*) : Par action de l'acétaldéhyde sur l'amine (V*b*) selon la méthode décrite par Spath et Lederer ([3]). Huile rougeâtre non distillable.

— (méthyl-2′ pyrido-3′.4′ : 2.3) méthoxy-5 benzofuranne) (X *b*) : Par déshydrogénation sous pression réduite à 180-200° en présence de charbon palladié des composés (VIII *b*) ou (IX *b*). Solide blanc, F 134° (de l'éther).

Analyse : $C_{13}H_{11}NO_2$, calculé %, C 73,23; H 5,16; N 6,57; trouvé %, C 73,46; H 5,21; N 6,48.

Nous poursuivons l'étude de ces composés et en particulier essayons de réaliser la synthèse d'analogues oxygénés de l'évodiamine et de l'hortiamine. Aussi, nous avons déjà obtenu par condensation des amines (V *a*) et (V *b*) avec l'anhydrine N-méthyl-isatoïque les composés suivants :

— β-(N-méthyl-anthranoyl-amino)-éthyl-3 benzofuranne : Solide blanc, F 106° (de l'alcool).

Analyse : $C_{18}H_{18}N_2O_2$, calculé %, C 71,05; H 5,92; N 9,21; trouvé, C 70,92; H 5,90; N 9,35.

— [β-(N-méthyl-antranoyl-amino)-éthyl]-3 méthoxy-5 benzofuranne : Solideblanc, F 108° (de l'alcool).

Analyse : $C_{19}H_{20}N_2O_3$, calculé %, C 70,37; H 6,17; N 8,64; trouvé %, C 70,14; H 6,00; N 8,51.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) *Organic réaction*, 3, p. 338.

(2) F. Boyer, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1546.

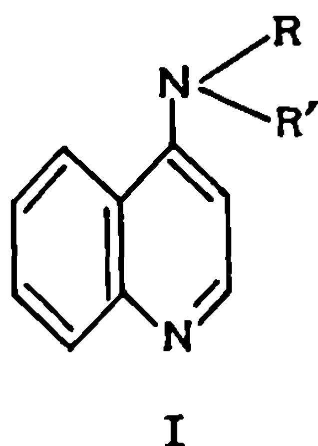
(3) E. Spath et E. Lederer, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 2102.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel,* 21-*Dijon,*
Côte-d'Or.)

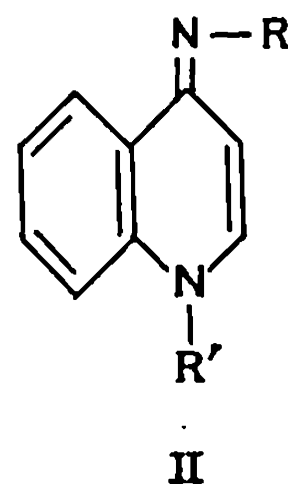
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alcoylation en milieu neutre et en présence d'amidure alcalin des acylamino-4 quinoléines et de la tosylamino-4 quinoléine.* Note (*) de MM. **Jean Renault** et **Jean-Claude Cartron**, présentée par M. Henri Normant.

Les acétylamino-4, benzamido-4 et tosylamino-4 quinoléines opposées à ICH_3 en milieu neutre engendrent des dérivés méthylés sur l'azote intranucléaire seul basique. En présence de $NaNH_2$, l'acétylamino-4 quinoléine se comporte comme un amide normal et conduit à l'amide alcoylé sur l'azote en γ; la benzamido-4 quinoléine ou la tosylamino-4 quinoléine fournissent seulement 16 % d'amide ou 11 % de sulfamide alcoylés sur l'azote extranucléaire et respectivement 62 et 76 % de dérivés méthylés sur l'azote intranucléaire. On propose une interprétation théorique de cette anomalie.

Il a été montré précédemment que l'amino-4 quinoléine (I, R = R' = H) opposée aux carbures halogénés R'X conduit en milieu neutre à une alcoyl-1 dihydro-1.4 quinolonimine-4 (H, R = H) et en présence d'amidure alcalin dans NH_3 à une mono ou une dialcoylamino-4 quinoléine (I, R = H ou R'). Une interprétation théorique, basée sur les notions de mésomérie et d'encombrement stérique, a été proposée [(1), (2), (3)].



I



II

Pour approfondir cette dernière notion, nous avons cherché à alcoyler en milieu neutre et alcalin l'acétylamino-4 quinoléine (I, $R = CH_3CO$, R' = H), la benzamido-4 quinoléine (I, $R = C_6H_5CO$, R' = H) (1) et la tosylamino-4 quinoléine (I, $R = p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2$, R' = H) (5), le rôle des groupements acyle ou sulfonyle étant d'exalter la mobilité de l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote et en même temps d'encombrer plus ou moins l'atome d'azote extranucléaire.

Lorsqu'on oppose, en milieu neutre, dans le méthanol ou le diméthylformamide, l'iodure de méthyle en excès aux acétylamino-4 quinoléine, benzamido-4 quinoléine ou tosylamino-4 quinoléine, on obtient uniquement le dérivé méthylé sur l'atome d'azote intranucléaire c'est-à-dire, respectivement, la méthyl-1 dihydro-1.4 quinolone acétylimine-4 (II, $R = CH_3CO$, $R' = CH_3$), stable sous forme d'iodhydrate (F 278°, Rdt 82 %), la méthyl-1

dihydro-1.4 quinolonebenzoylimine-4 (II, R = C_6H_5CO, R' = CH_3) (iodhydrate, F 245°, Rdt 72 %; picrate F 216°; base F 156°), la méthyl-1 dihydro-1.4 quinolonetosylimine-4 (II, R = p-$CH_3C_6H_4SO_2$, R' = CH_3) (F 260°, Rdt 50 %), à l'exclusion de tout dérivé substitué sur l'atome d'azote extranucléaire, comme le montre la chromatographie sur couche mince d'alumine G « Merck ». L'obtention de ces dérivés alcoylés en N_1 ne doit pas surprendre car seul l'atome d'azote intranucléaire de la molécule de départ reste basique.

Contrairement à ce qui a été constaté avec l'amino-4 quinoléine, l'alcoylation des acylamino-4 quinoléines ou de la tosylamino-4 quinoléine, en présence de $NaNH_2$, est impossible dans NH_3, vraisemblablement en raison de l'insolubilité de leurs sels alcalins; l'utiliation de l'hexaméthylphosphotriamide permet une méthylation par ICH_3 avec un rendement satisfaisant.

L'acétylamino-4 quinoléine conduit uniquement à la N-méthyl N-acétylamino-4 quinoléine (I, R = CH_3CO, R' = CH_3) (F 113°, Rdt 42 %) identique à celle obtenue par acétylation pyridinique de la méthylamino-4 quinoléine (Rdt 80 %).

La benzamido-4 quinoléine fournit 16 % de N-méthyl N-benzoylamino-4 quinoléine (I, R = C_6H_5CO, R' = CH_3) (picrate F 172°) et 62 % de méthyl-1 dihydro-1.4 quinolonebenzoylimine-4.

La tosylamino-4 quinoléine engendre la méthyl-1 dihydro-1.4 quinolonetosylimine-4 (Rdt 76 %) et la N-méthyl N-tosylamino-4 quinoléine (F 137°, Rdt 11 %)

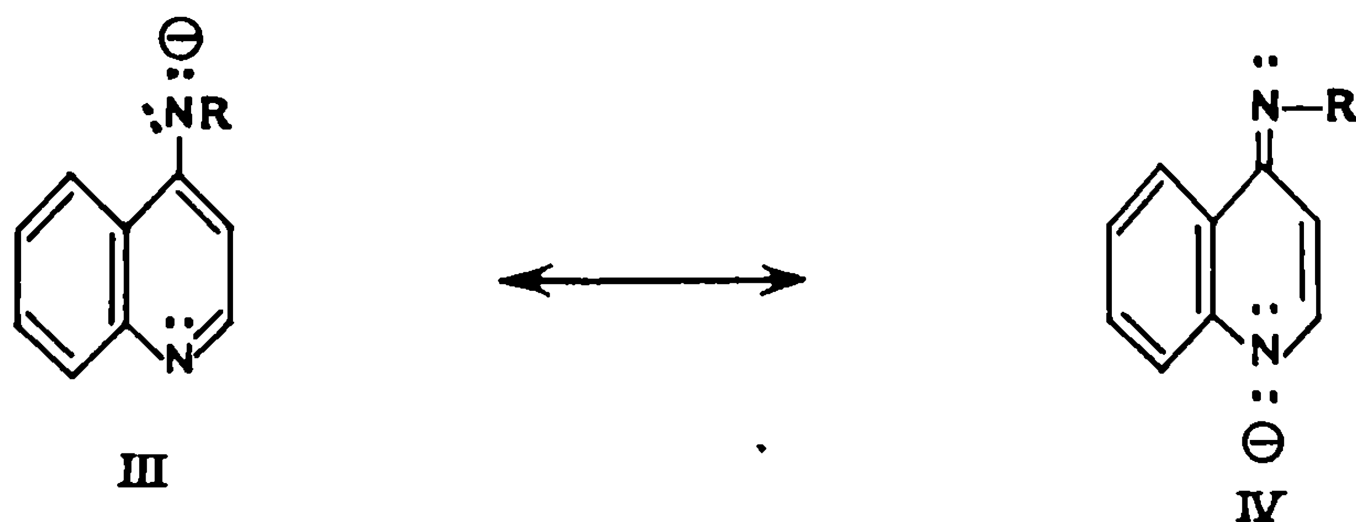
Ainsi l'acétylamino-4 quinoléine se comporte comme un amide normal lorsqu'on l'oppose à un carbure halogéné en présence d'amidure alcalin et conduit à l'amide disubstitué, comme l'on déjà montré H. Normant et T. Cuvigny ([4]) dans d'autres séries.

Comme les radicaux benzoyle et surtout sulfonyle rendent l'hydrogène du NH encore plus mobile que le groupement acétyle, on aurait pensé obtenir l'amide ou le sulfamide disusbstitués par alcoylation de la benzamido-4 quinoléine ou de la tosylamino-4 quinoléine. Or ces derniers ne se forment qu'en faible quantité. On isole au contraire respectivement 62 et 76 % de dérivé alcoylé à l'azote intracyclique. Il semble possible d'interpréter cette anomalie par une différence d'encombrement stérique entre les atomes d'azote intra et extranucléaires.

L'alcoylation de l'amino-4 quinoléine, en présence d'amidure alcalin, s'explique par une attaque nucléophile sur le carbure halogéné du nitranion III (R = H) dont l'atome d'azote négatif situé a une certaine distance des atomes du noyau est moins encombré que celui du nitranion mésommère IV. [([1]), ([2]), ([6])].

Lorsqu'on fait réagir l'acétylamino-4 quinoléine, les nitranions III et IV (R = CH_3CO) se forment et ici encore l'atome d'azote négatif de III,peu encombré par le reste acétyle, conduit à l'amide disubstitué (I, R = CH_3CO, R' = CH_3).

Au contraire, la présence dans les nitranions III dérivés de la benzamido-4 quinoléine ou de la tosylamino-4 quinoléine d'un radical volumineux ($R = C_6H_5CO$ ou p-$CH_3C_6H_4SO_2$) rend l'atome d'azote en γ plus encombré que celui situé en 1 du nitranion IV, ce qui explique la formation d'un mélange de dérivés alcoylés des types I et II ($R = C_6H_5CO$ ou



p-$CH_3C_6H_4SO_2$, $R' = CH_3$) dans lequel prédomine le dérivé alcoylé sur l'atome d'azote intranucléaire du type II.

Signalons aussi l'impossibilité d'obtenir la N-méthyl N-benzoylamino-4 quinoléine et la N-méthyl N-tosylamino-4 quinoléine à partir de la N-méthylamino-4 quinoléine et des chlorures d'acides correspondants, sans doute par suite d'encombrement stérique.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) J. Renault et J. C. Cartron, *Chim. thérap.*, 1966, p. 339 et 1969, p. 279.

(2) J. Renault, J. C. Cartron et J. Berlot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2123.

(3) J. Renault et J. Berlot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 358.

(4) H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1866.

(5) Elle est obtenue avec un rendement de 50 % par action du chlorure de tosyle sur l'amine primaire en présence de pyridine; F 230°.

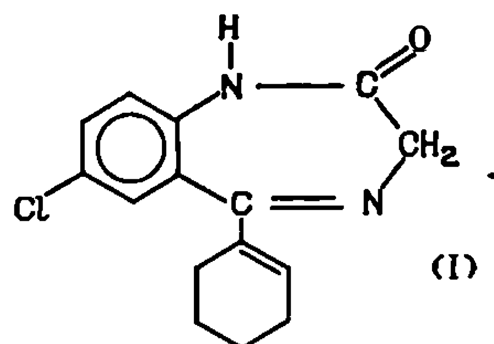
(6) Il faut tenir compte de l'encombrement des H situés en péri.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

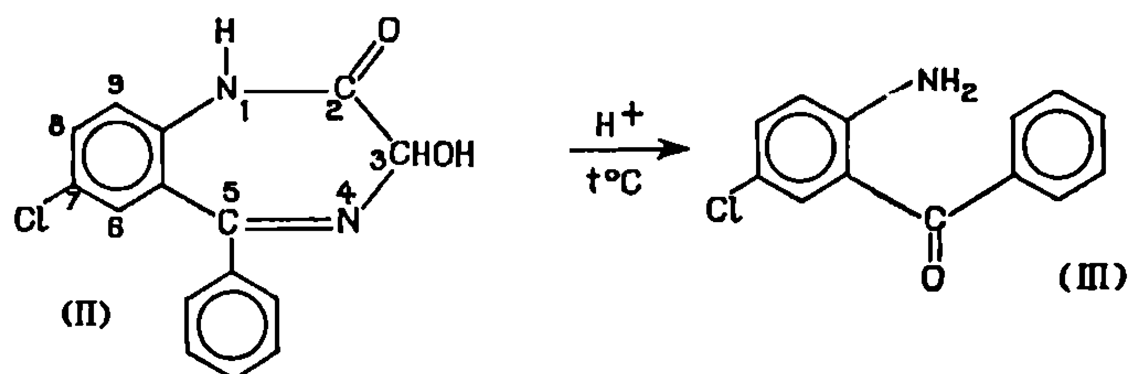
CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'acridones hexahydrogénées par hydrolyse des dérivés cyclohexèniques de benzodiazépines-1.4.* Note (*) de MM. **Paul Lafargue, Jean-Luc Morinière, Pierre Pont** et **Jean Meunier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'hydrolyse chlorhydrique à 100°C de la chloro-7 (cyclohéxène-1 yl)-5 oxo-2 dihydro-2.3 1 H benzo-(*f*)-diazépine-1.4 (I) conduit à la chloro-7 hexahydro-1.2.3.4.4*a*.9*a* acridone (V). Des résultats analogues ont été obtenus avec le dérivé N_1-méthyl.

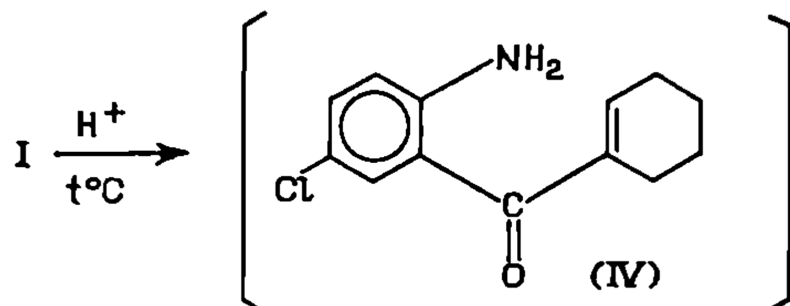
Des recherches toxicologiques ayant pour but la caractérisation, par l'intermédiaire de leur produit d'hydrolyse, de certaines benzo-(*f*)-diazépines-1.4 utilisées en thérapeutique, ont conduit à examiner le tétrazépam



déméthylé (I) ([10]). Des travaux antérieurs ([1]) avaient montré que l'hydrolyse, en milieu chlorhydrique 2 N, de l'oxazépam (II) conduisait à la formation de l'amino-2 chloro-5 benzophénone (III).



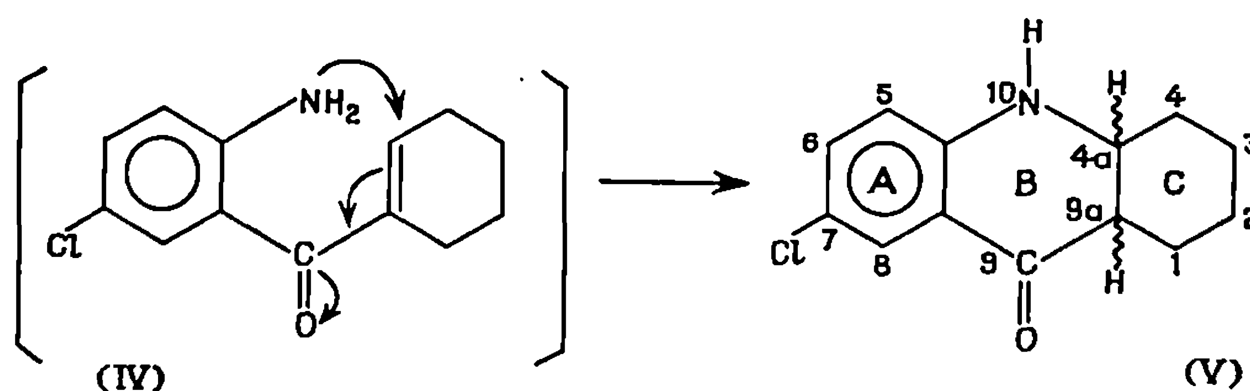
Il était donc possible d'envisager la formation à partir de (I) et dans les mêmes conditions expérimentales, d'un analogue de (III), l'amino-2 chloro-5 benzoylcyclohexène-1′ yl (IV).



L'hydrolyse d'une solution chlorhydrique 2 N de tétrazépam déméthylé (1 mg/ml) a été conduite pendant 40 mn à 100°C. Après refroidissement,

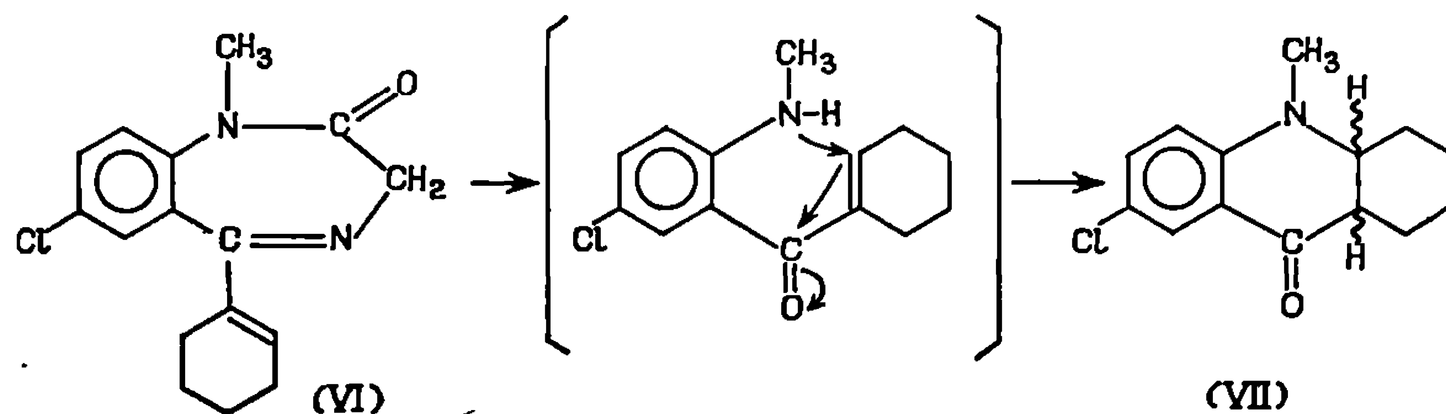
un produit jaune pâle, présentant une fluorescence jaune vert en milieu alcoolique, cristallise. Ce composé n'est pas diazotable, ce qui exclut qu'il puisse répondre à la formule (IV).

Une cyclisation intramoléculaire de l'amino-2 chloro-5 benzoylcyclohexène-1' yl (IV), composé intermédiaire non isolé [(2), (3)] a été envisagée,



qui conduit à la formation du composé (V) ou chloro-7 hexahydro-1.2.3.4.4 *a*. 9 *a* acridone [(4), (5)], ainsi qu'il résulte des données analytiques suivantes : la formule brute correspond à $C_{13}H_{14}NOCl$; calculé %, C 66,24; H 5,98; N 5,94; Cl 15,05; trouvé %, C 65,95; H 5,95; N 5,91; Cl 14,60 [M^+ : 235 (^{35}Cl) et 237 (^{37}Cl) (8)]; F : 232-233°C; ultraviolet (méthanol) : λ_{max} 235 nm, ε = 24 000 et 265 nm, ε = 9 000; R. M. N. (9) ($CDCl_3$, $\delta = 0$, TMS) : 4,30 (H—N), 3,25 (H—C_{4a}), 2,25 (H—C_{9a}), 1 à 2.10^{-6} (8 H cyclohexaniques); infrarouge (KBr) : 1650 (C=O), 3 350 cm^{-1} (N—H).

Le tétrazépam (VI) (10) a été étudié dans les mêmes conditions : après hydrolyse acide et extraction par l'hexane, on isole un composé jaune, cristallisé dans le méthanol. Ce composé se comporte en chromatographie en phase gazeuse (C. P. G.) (6) comme un mélange de deux produits qui pourraient être les isomères *cis* et *trans* de jonction des cycles B et C. Le premier produit apparaît avec le même temps de rétention que (V) (d_R = 9,25 cm). L'analyse de ce produit, isolé par passage sur florisil, montre qu'il s'agit d'une acridone N-méthylée (VII) (7) formée selon le même type de réaction que (V).



Le composé (VII) correspond à la formule brute $C_{14}H_{16}NOCl$. Calculé %, C 67,33; H 6,46; N 5,61; Cl 14,20; trouvé %, C 67,02; H 6,51; N 5,76; Cl 14,24 [M^+ : 249 (^{35}Cl) et 251 (^{37}Cl)]; F 93-94°C; ultraviolet (méthanol): λ_{max}, 238 nm, ε = 31 000 et 270 nm, ε = 12 500; R. M. N. ($CDCl_3$,

$\delta = 0$, TMS) : 2,90 (N—CH_3), 3,40 (H—C_{4a}), 2,50 (H—C_{9a}), 1 à 2.10^{-6} (8 H cyclohexaniques); infrarouge (KBr) 1670 (C=O), 2 980 cm^{-1} (N—CH_3)

La synthèse des composés (V) et (VII) est en cours.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) S. S. Walkenstein, R. Wiser, C. H. Gudmussen, H. B. Kimmel et R. A. Corradino, *J. Pharm. Sci.*, 53, 1964, p. 1181.

(2) R. Ian Friyer, B. Brust et L. H. Sternbach, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4979.

(3) K. Isagawa, T. Ishiwaka, M. Kawai et T. Fushizaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 1969, p. 2066.

(4) F. Ullmann et R. Maag, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 2515.

(5) W. H. Perkin Jr et W. G. Segdwick, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 2437.

(6) C. P. G : « Aerograph 1200 ». Détecteur ionisation de flamme; débit du gaz vecteur (azote) : 25 ml/mn; colonne OV 17; température de la colonne : 210°C; température injecteur : 280°C; température détecteur : 290°C; vitesse déroulement du papier : 10 pouces/h.

(7) H. Rivière et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2386.

(8) Enregistré sur appareil « A.E.I. » M-S 9 à l'I. C. S. N. (Gif-sur-Yvette) par le Docteur B. C. Das.

(9) Enregistré sur appareil « Varian » T-60 60 MHz à l'I. C. S. N.

(10) Les Laboratoires Clin-Byla ont fourni des échantillons de tétrazépam (4261 CB) et de tétrazépam déméthylé (4260 CB).

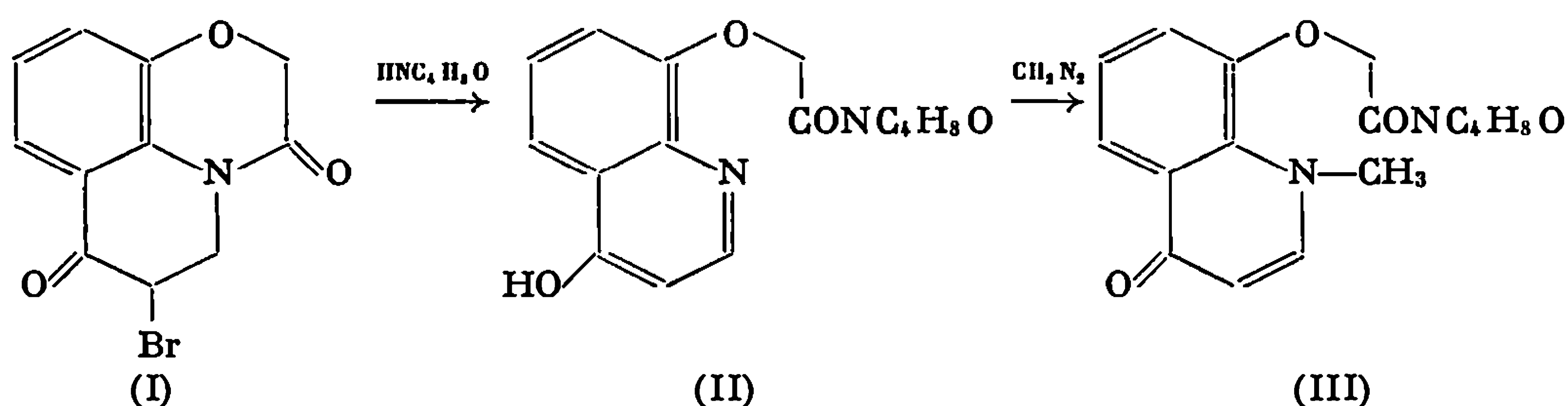
(*Hôpital d'Instruction des Armées du Val de Grâce, Laboratoire de Biochimie clinique et de Toxicologie d'urgence,* 277 *bis, rue Saint-Jacques,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aminolyse de la bromo-5 dioxo-3.6 oxa-1 julolidine.*

Note (*) de MM. **Marcel Pesson**, Mme **Denise Richer**, MM. **Henri Técher** et **Marc Lavergne**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

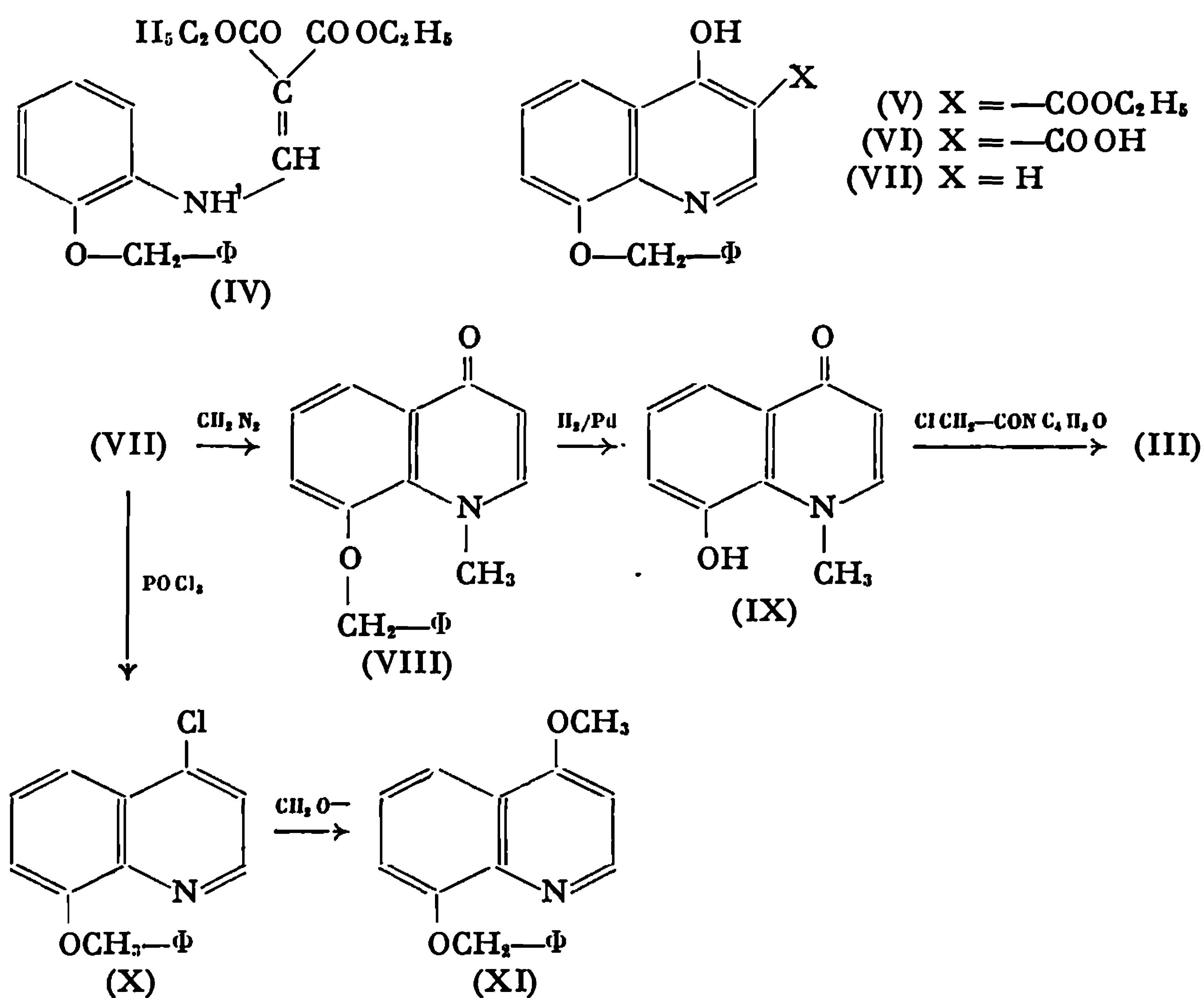
L'action des amines secondaires en excès sur la bromo-5 dioxo-3.6 oxa-1 julolidine (I) aboutit à des amides tertiaires de l'acide (hydroxy-4 quinoléyloxy-8) acétique dont la structure est démontrée. Cette réaction comporte, dans un premier temps, une déshydrohalogénation conduisant à la dioxo-3.6 déhydro-4.5 julolidine (XII), isolable lors de l'action de la triéthylamine sur (I). La lactame (XII), très réactive, se comporte comme un agent acylant vis-à-vis des amines et des alcools primaires et secondaires.

Au cours de travaux antérieurs ([1]), nous avons montré que l'action de la morpholine en excès, à 0°, sur la bromo-5 dioxo-3.6 oxa-1 julolidine (I), ne conduit pas à l'aminocétone normalement attendue, mais à un produit, F 220°, très soluble dans l'eau et dont les solutions alcooliques donnent une coloration rouge orangé par $FeCl_3$. L'étude de ses propriétés physicochimiques (spectres ultraviolet et infrarouge), nous avait amenés à proposer pour cette substance la structure de l'hydroxy-4 morpholinocarbonylméthoxy-8 quinoléine (II) qui, comme tous les composés de ce type, est susceptible d'exister sous la forme tautomère quinolone-4.



L'action du diazométhane sur (II), en solution dans le méthanol, conduit à un composé (III), F 159° ([2]), hygroscopique, donnant un monohydrate par contact avec l'air. Le spectre infrarouge de (III) (KBr) montre deux bandes intenses à 1660 cm^{-1} (C=O amide) et 1625 cm^{-1} (doublet); la seconde est en bon accord avec la structure d'une méthyl-1 quinolone-4 [([3]), ([4])]. Le spectre ultraviolet [éthanol, maximums : $\lambda = 227$ nm (log ε 4,49); $\lambda = 330$ nm (log ε 4,07); $\lambda = 342$ nm (log ε 4,01)], présente également les caractéristiques de ce type de composés ([5]). Ces résultats, ainsi que l'analyse ([6]), nous amènent à attribuer au produit de méthylation par le diazométhane, la structure de la méthyl-1 oxo-4 morpholinocarbonylméthoxy-8 dihydro-1.4 quinoléine (III) [dérivant de la forme quinolone-4 de (II)].

Cette structure a pu être confirmée par synthèse :



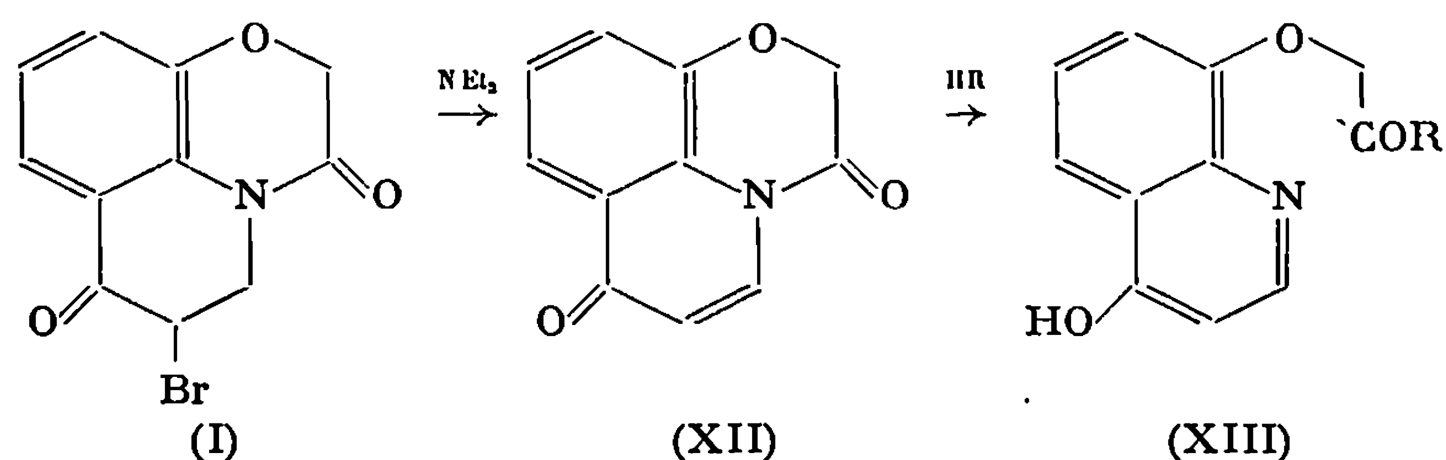
La condensation de l'*o*-benzyloxyaniline [(7), (8)] et de l'éthoxyméthylènemalonate d'éthyle fournit l'*o*-benzyloxyanilinométhylènemalonate d'éthyle (IV), F 76° (oxyde d'isopropyle), dont la cyclisation dans le Dowtherm, à 260°, conduit à la carbéthoxy-3 hydroxy-4 benzyloxy-8 quinoléine (V), F 214° (alcool). L'acide correspondant (VI), F 269-270° (DMF), est obtenu par saponification. La décarboxylation de (VI), par chauffage à reflux dans la quinoléine, donne l'hydroxy-4 benzyloxy-8 quinoléine (VII), F 205° (alcool à 50 %). La méthylation de (VII), par le diazométhane, conduit à un dérivé N-méthylé (VIII), F 193° qui peut être également obtenu par action du sulfate de méthyle sur le dérivé sodique de (VII), en solution dans le méthanol. La méthylation des hydroxy-4 quinoléines pouvant conduire, soit à des méthyl-1 quinolones-4, soit à des méthoxy-4 quinoléines, la structure de (VIII) est prouvée, à la fois par son spectre infrarouge (KBr) : bande forte à 1620 cm^{-1}, ν(C=O) quinolone-4 [(3), (4)], l'analyse centésimale, l'absence de groupe —OCH_3 dosable et la synthèse de l'isomère méthoxylé (XI).

L'hydrogénolyse de (VIII), en milieu acétique, à pression et température ordinaires, en présence de charbon palladié à 5 %, conduit à la méthyl-1 oxo-4 hydroxy-8 dihydro-1.4 quinoléine (IX), F 335° (DMF). L'alkylation du dérivé potassique de (IX), dans le tert. butanol par la N-chloracétyl-

morpholine, fournit la méthyl-1 oxo-4 morpholinocarbonylméthoxy-8 dihydro-1.4 quinoléine (III) purifiée par chromatographie sur alumine, F 159°, identique (P. F., spectre infrarouge) au produit de méthylation de (II), dont la structure se trouve ainsi démontrée.

Afin de confirmer la nature du dérivé N-méthylé (VIII), son isomère méthoxylé a été préparé : l'action de $POCl_3$ sur (VII) conduit à la chloro-4 benzyloxy-8 quinoléine (X), F 135° (oxyde d'isopropyle), qui, par action du méthylate de sodium, fournit la méthoxy-4 benzyloxy-8 quinoléine (XI), F 108° (benzène-éther de pétrole) dont le spectre infrarouge (KBr) ne montre pas d'absorption entre 1600 et 1800 cm^{-1} et le groupement OCH_3 dosable par la méthode de Zeisel.

La formation des amides du type (II), à partir de la bromocétone (I), pouvant s'expliquer par une déshydrohalogénation, suivie d'une attaque nucléophile de la fonction amide tertiaire cyclique, nous avons étudié la possibilité de formation du composé intermédiaire (XII), à partir de (I), sous l'action des amines tertiaires.



La bromocétone (I) (1 mole), en solution dans le THF, traitée sous agitation, à température ambiante, par la triéthylamine (1,1 mole) donne un précipité formé par un mélange de bromhydrate de triéthylamine et d'un solide, F 230°, qui peut être isolé, après essorage, lavage rapide à l'eau glacée, séchage dans le vide phosphorique et recristallisation dans le toluène anhydre. L'analyse et le spectre infrarouge [(KBr) ν(C=O) et ν(C=C) : 1735, 1640 et 1615 cm^{-1}] sont en bon accord avec la structure de la dioxo-3.6 déhydro-4.5 oxa-1 julolidine (XII). Cette substance, très réactive, se comporte comme un agent d'acylation conduisant aux dérivés de l'acide hydroxy-4 quinoléyloxy-8 acétique (XIII, R = OH), F 275° (décomposition) qui est obtenu à partir de (XII), rapidement par chauffage avec l'eau à 100°, ou lentement à l'air par fixation de l'humidité atmosphérique.

A température ordinaire, en suspension dans le THF, (XII) réagit avec la morpholine pour donner l'amide (II), F 220°, identique au produit déjà décrit [1]. Par chauffage dans l'éthanol, (XII) donne l'ester (XIII, R = $-OC_2H_5$), F 160°, spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1752 cm^{-1} (ester) et 1630 cm^{-1} (quinolone-4), spectre ultraviolet, maximums : $\lambda = 226{,}5$ nm (log ε 4,43); $\lambda = 323$ nm (log ε 4,05); $\lambda = 335$ nm

(log ε 4). Par chauffage à 170°, cet ester subit une cyclisation, avec départ d'éthanol, redonnant le composé (XII). L'action de l'isopropanol conduit, de même, à l'ester (XIII, $R = OC_3H_7$), F 151°, spectre infrarouge (KBr), bandes fortes à 1745 et 1640 cm^{-1}. Par contre, (XII) est récupéré inchangé après reflux dans le butanol tertiaire.

L'aminolyse de la bromocétone (I) semble être générale. Avec la diméthylamine, par exemple, elle conduit à l'hydroxy-4 diméthylaminocarbonylméthoxy-8 quinoléine, F 196°, spectre infrarouge (KBr) : [ν(C=O)], 1660 et 1618 cm^{-1} (quinolone-4), spectre ultraviolet (alcool), maximums : λ = 210 nm (log ε 4,48); λ = 322 nm (log ε 4,22); λ = 334 nm (log ε 4,17).

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) H. Técher, M. Pesson et M. Lavergne, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 498.

(2) Les points de fusion sont déterminés au banc de Kofler.

(3) Y. Makisumi, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1989.

(4) H. Rapoport et K. G. Holdon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4395.

(5) W. Werner, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 255.

(6) Tous les produits décrits ont donné des résultats analytiques satisfaisants.

(7) J. Sova, *Chem. Listy*, 51, 1957, p. 2339.

(8) L. D. Freedman, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 140.

(*Laboratoire Roger Bellon,*
Service de Recherches,
159, *avenue du Roule,* 92-*Neuilly,*
Hauts-de-Seine.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude polarographique de la réduction catalytique de l'eau oxygénée en présence de molybdate.* Note (*) de Mme **Myriam Lamache**, présentée par M. Georges Chaudron.

La décharge catalytique de l'eau oxygénée en présence de Mo^{VI} est favorisée par l'adsorption du catalyseur à l'électrode. La concentration $c_{Mo^{VI}ads.}$ suivant la loi de Langmuir, les variations du courant limite en fonction de $c_{Mo^{VI}}$ sont représentées par des branches d'hyperbole.

La réduction polarographique de H_2O_2 dans H_2SO_4 0,05 M a lieu vers — 0,9 V (par rapport à l'E.C.S.). Si l'on ajoute à une solution $2,5.10^{-3}$M en H_2O_2 des traces de Mo^{VI}, on observe une vague supplémentaire C (de forme arrondie), située dans la zone + 0,4 à 0 V (*fig.* 1), précédant

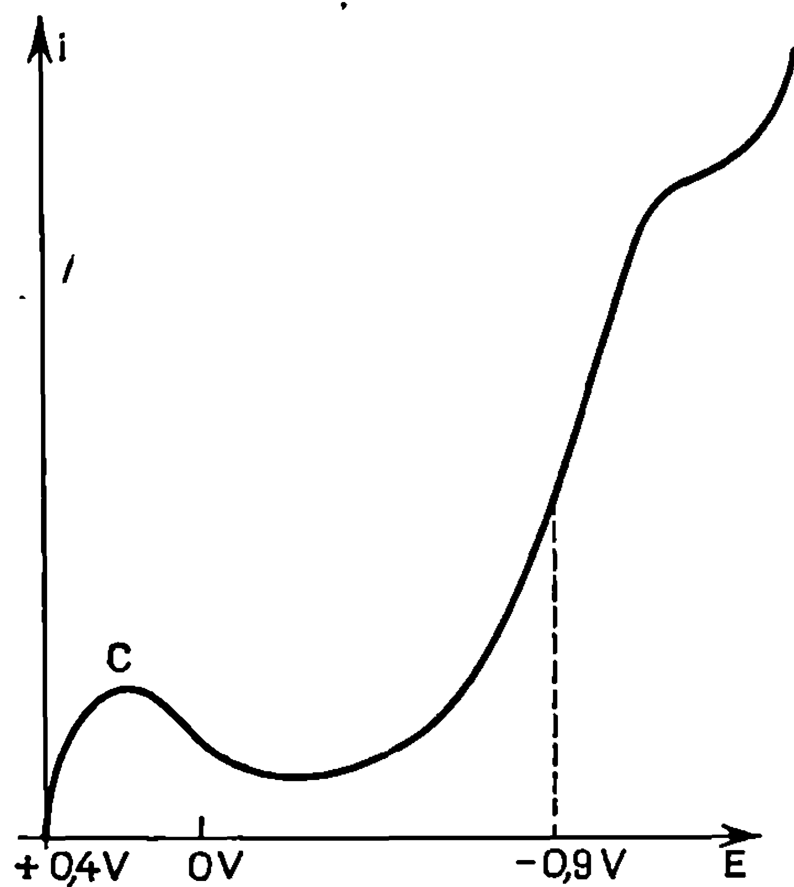


Fig. 1.

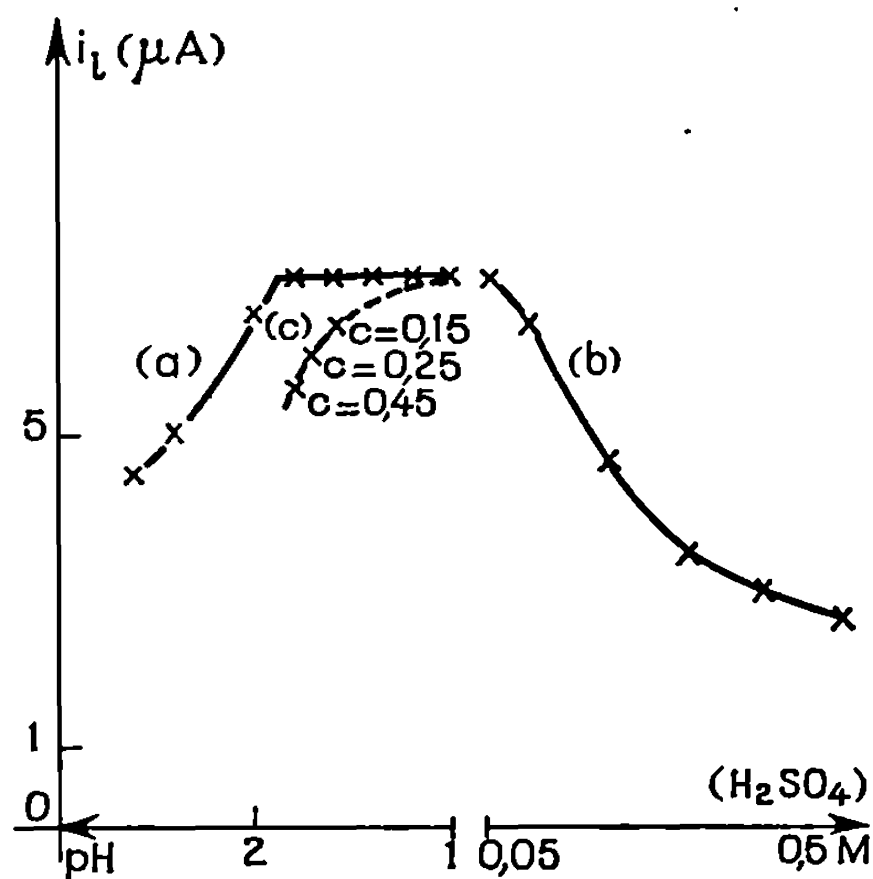


Fig. 2.

les vagues usuelles de réduction de Mo^{VI} (1). Kolthoff et Parry (2) signalèrent son existence, et l'étudièrent en se limitant à de très faibles concentrations de catalyseur ($c_{Mo^{VI}} < 10^{-5}$ M). Mais à cette époque les différentes espèces molybdiques et permolybdiques étaient mal connues, c'est pourquoi nous avons repris l'étude.

C étant situé de + 0,4 à 0 V, nous devions éviter la présence de chlorures dans les solutions : nous avons utilisé comme milieu acide H_2SO_4.

Le courant i_l observé en C est catalytique, en effet :

— i_l est indépendant de la hauteur de chute du mercure;

— son coefficient de température est voisin de 6 % par degré, entre 10 et 30°C.

Il doit représenter la réduction du permolybdate : $[Mo_2O_{11}]^=$ (³) en Mo^{VI}, ce dernier réagissant à l'électrode avec H_2O_2 pour redonner le permolybdate réductible : en définitive, il y a réduction de H_2O_2, Mo^{VI} jouant le rôle de catalyseur.

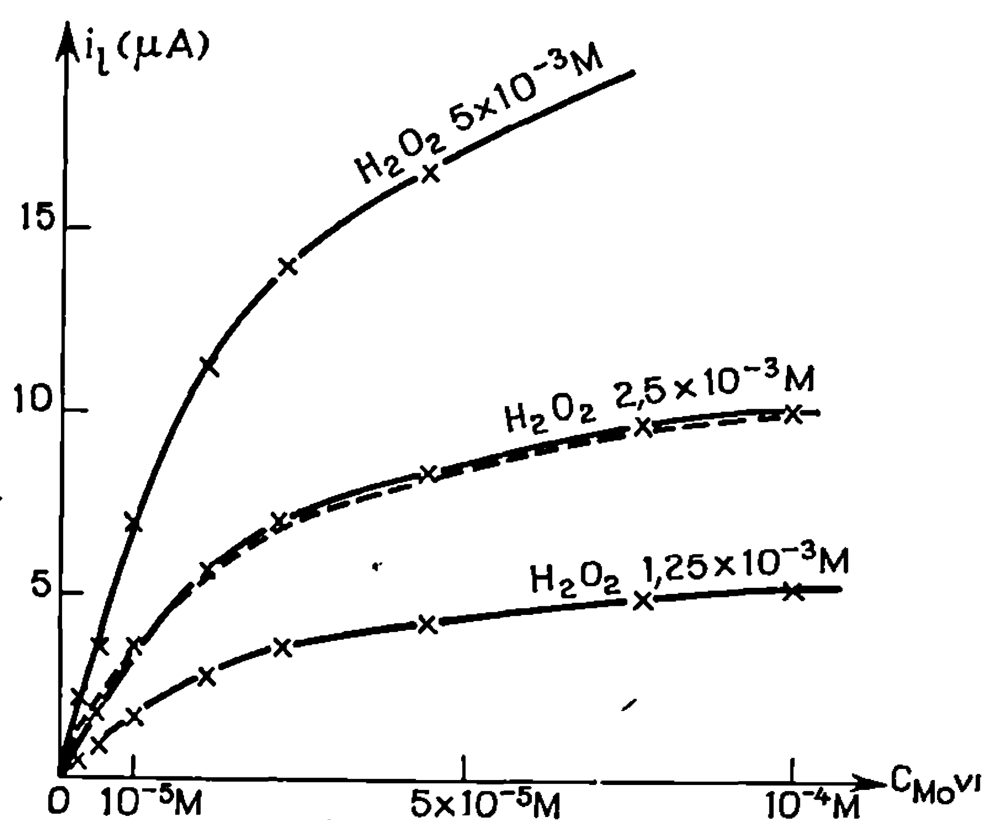


Fig. 3.

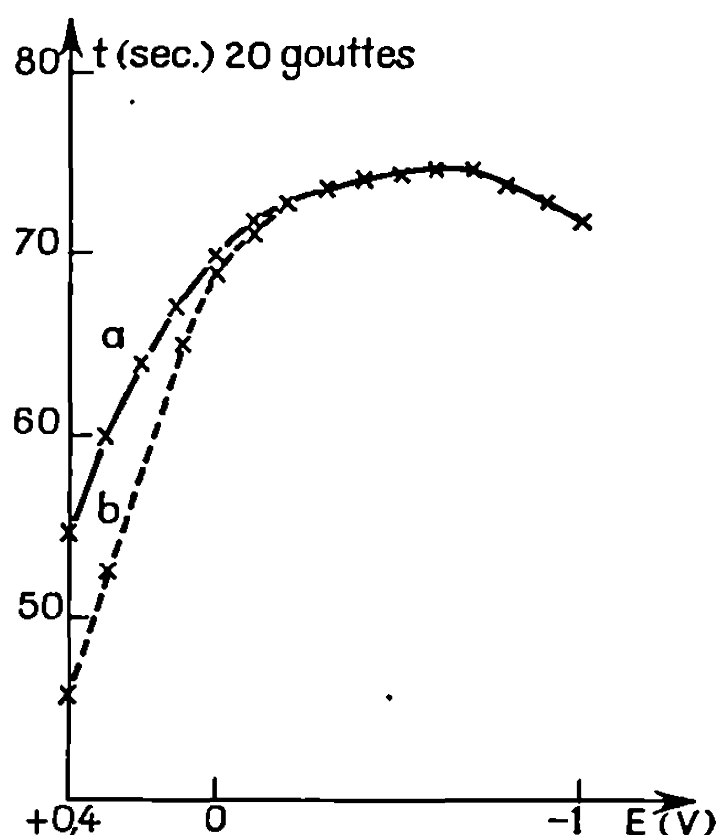


Fig. 4.

Fig. 3. — (- - -) courbe théorique : $i_l = \dfrac{4{,}82.10^5\, c_{Mo^{VI}}}{1 + 0{,}38.10^5\, c_{Mo^{VI}}}$.

La hauteur de la vague est limitée par la vitesse de réaction de Mo^{VI} avec H_2O_2.

1. Influence de l'acidité sur la décharge catalytique. — Le pH et la concentration de l'anion de l'acide introduit agissant sur i_l, nous avons comparé les figures 2 *a*, *b* et *c* qui correspondent à des solutions $0{,}3.10^{-4}$ M en Mo^{VI} et 25.10^{-4} M en H_2O_2 :

— dans le cas (2 *a*), elles sont de pH variable, mais de même concentration totale en espèces sulfuriques : 0,05 M. Lorsque le pH varie de 2,7 à 1,8 i_l croît, puis reste constant pour $1{,}8 > pH > 1$;

— au-dessous de pH 1, on accroît l'acidité des solutions par introduction de H_2SO_4 seul (2 *b*) : i_l décroît alors fortement. Ne pouvant dans ces conditions dissocier les actions respectives des ions $SO_4^=$ et H^+, nous avons étudié par ailleurs l'influence de $SO_4^=$ sur i_l dans une zone où celui-ci ne varie pas avec l'acidité;

— ainsi les solutions 2 *c*, obtenues en ajoutant des quantités variables de Na_2SO_4 à des solutions 0,05 M en H_2SO_4 présentent des pH compris entre 1 et 1,8, et des concentrations *c* en espèces sulfuriques variant de 0,05 à 0,45 M, donc comparables à celles des solutions 2 *b*. L'addition d'ions $SO_4^=$ provoque une diminution de i_l (2 *c*), mais à concentrations identiques : *c* en $SO_4^=$ (points correspondants sur 2 *c* et 2 *b*) une augmentation d'acidité au-delà de pH 1 fait décroître fortement i_l.

Ainsi i_l croît de pH 2,7 à 1,8, reste constant de pH 1,8 à 1 puis décroît à pH < 1. Ces variations s'expliquent par l'existence de différentes espèces de Mo^{VI} plus ou moins susceptibles de donner des permolybdates :

— à pH > 1,3, et pour 0,01 M < (Mo^{VI}) < 0,1 M, Mo^{VI} est à l'état de $H_2Mo_4O_{13}$ [4] il se transforme en $HMo_2O_6^+$ lorsque (H^+) croît;

— $H[MoO_3SO_4H_2]^+$ se forme en milieu plus riche en H_2SO_4.

Les concentrations en Mo^{VI} utilisées étant beaucoup plus faibles (3.10^{-6} à 10^{-3} M), les domaines d'existence des différentes espèces molybdiques ne sont plus les mêmes : $HMo_2O_6^+$ doit se former dès pH < 1,8 : la valeur maximale de i_l pour pH < 1,8 serait alors due au fait que $HMo_2O_6^+$ donne plus facilement que $H_2Mo_4O_{13}$ et $H[MoO_3SO_4H_2]^+$ les permolybdates bicondensés $[Mo_2O_{11}]^=$.

2. Les variations de i_l avec $c_{Mo^{VI}}$ sont représentées sur la figure 3, pour H_2SO_4 0,05 M et trois concentrations de H_2O_2. i_l croît avec $c_{Mo^{VI}}$, et tend vers une limite aux fortes concentrations de catalyseur. Ainsi, dans le cas où $c_{H_2O_2} = 2,5.10^{-3}$ M, il est possible de réduire catalytiquement 37 % de la totalité de H_2O_2.

A $c_{H_2O_2}$ constant, le courant suit sensiblement la loi

$$i_l = \frac{a c_{Mo^{VI}}}{1 + b c_{Mo^{VI}}}.$$

A $c_{Mo^{VI}}$ donné, i_l est proportionnel à $c_{H_2O_2}$.

3. C diffère des vagues usuelles : elle ne présente pas un palier, mais un maximum vers +0,2 V, suivi aux potentiels plus négatifs, d'une chute du courant. Nous pensons que la forme caractéristique de cette vague, rappelant celles obtenues lors de l'étude de la décharge catalytique de l'hydrogène en présence de Mo^{VI} [5], s'explique par un phénomène d'adsorption à l'électrode. La comparaison des courbes électrocapillaires (*fig.* 4) des solutions sulfuriques (0,05 M) de H_2O_2 $2,5.10^{-3}$ M avec (4 *b*) ou sans Mo^{VI} (4 *a*), prouve en effet que de + 0,4 à + 0,1 V, Mo^{VI} s'adsorbe à l'électrode : cette adsorption cessant vers 0 V. La décharge catalytique de H_2O_2 doit donc être facilitée par l'adsorption du catalyseur, puisque la décroissance de i_l est située dans la région de potentiel où Mo^{VI} se désorbe.

En conclusion, s'il n'est pas possible d'interpréter les variations de i_l en fonction de $c_{H_2O_2}$, on peut cependant affirmer que l'étape qui impose sa vitesse dans le mécanisme de formation des permolybdates met en jeu une molécule de H_2O_2. En outre, la décharge s'accompagne de l'adsorption de Mo^{VI} à l'électrode : i_l est dans ce cas proportionnel à la concentration de Mo^{VI} adsorbée qui suit la loi de Langmuir : $c_{{Mo^{VI}}_{ads}} = (\alpha . c \quad / 1 + \beta . c_{Mo^{VI}})$.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) M. Lamache, M. Cadiot et P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1921.

(2) I. M. Kolthoff et E. P. Parry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3718.

(3) F. Chauveau, P. Souchay et G. Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1519.

(4) F. Chauveau, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2154.

(5) M. Lamache et P. Souchay, *J. Electroanal. Chem.*, 21, 1969, p. 509.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences,
8, rue Cuvier, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'équilibre d'adsorption des agents de surface ioniques en présence d'un sel minéral en solution.* Note (*) de M. **Claude Gavach**, présentée par M. Georges Champetier.

On sait que l'addition d'un sel minéral à une solution d'un agent de surface ionique provoque une variation de la tension superficielle de cette solution ou de sa tension interfaciale en présence d'une phase organique. Les faits peuvent être interprétés quantitativement à l'aide d'une relation simple entre la pression superficielle et le produit des activités ioniques de deux des ions en phase volumique.

Toute solution aqueuse contenant un agent de surface ionique — par exemple un cationique R^+X^- (R^+, ion alkyl-triméthyl-ammonium à longue chaîne; X^-, ion halogénure) — et l'halogénure de sodium homo-anionique X^-Na^+, peut être considérée comme un système formé d'une

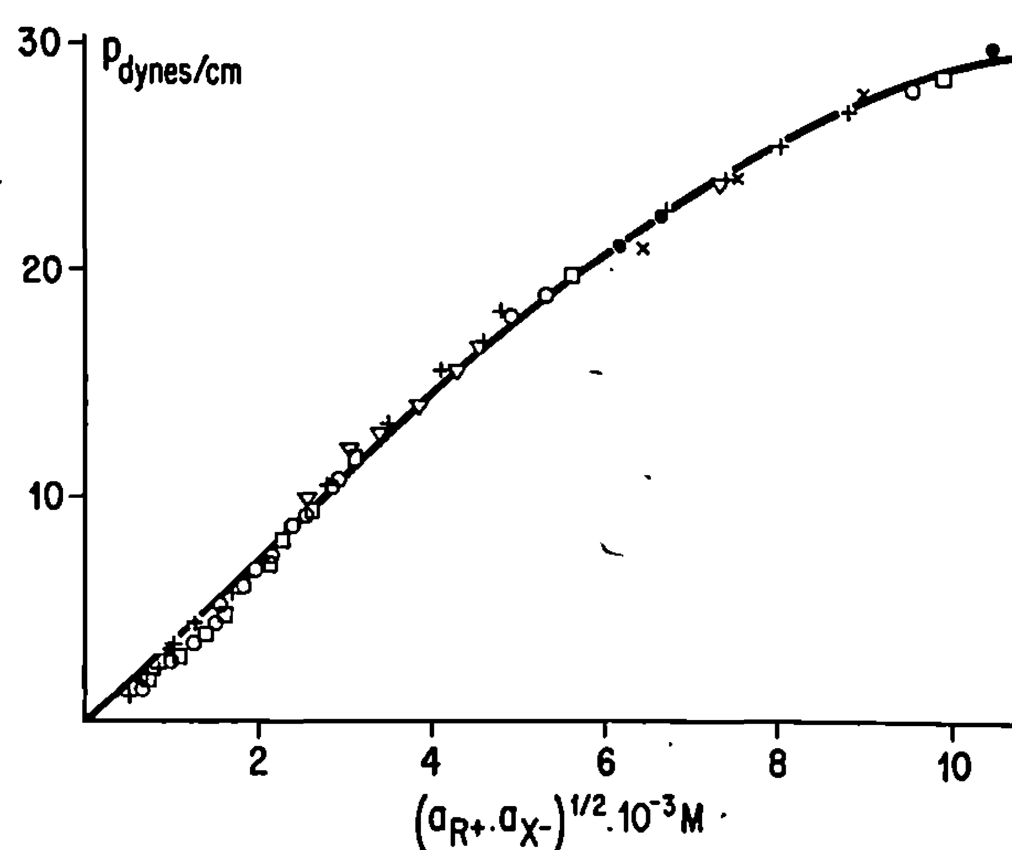


Fig. 1. — Pression superficielle
des solutions de bromure de dodécyl-triméthyl-ammonium en présence de NaBr.

+ $c_{NaBr} = 0$; ○ $c_{NaBr} = 2.10^{-3}$ M; □ 3.10^{-3} M; ● 5.10^{-3} M;
▽ 10^{-2} M; × 10^{-1} M.

phase volumique surmontée d'une phase superficielle non autonome, supposée électriquement neutre dans son ensemble qui est, soit la surface libre, soit l'interface entre cette solution et toute autre phase liquide non miscible en contact.

On adoptera, pour la phase superficielle, le modèle surface de Gibbs, qui permet de formuler la loi de Gibbs en fonction des potentiels chimiques des divers constituants ([1]). Nous ferons l'hypothèse que les constituants sont entièrement dissociés et que l'adsorption relative des ions Na^+ est négligeable devant celle des cations organiques R^+. Cette dernière hypo-

thèse est corroborée par de nombreux faits expérimentaux, il vient donc [*cf.* [1], éq. (21)-(41)] :

(1) $$dp = -d\sigma = \Gamma_{R+}\, d\mu^S_{R+} + \Gamma_{X-}\, d\mu^S_{X-},$$

σ, tension superficielle de la solution considérée;

p, pression superficielle égale à la différence des tensions superficielles du solvant et de la solution;

Γ, adsorption relative d'un ion rapportée au plan où l'adsorption du solvant est nulle; l'indice S se réfère à la phase superficielle.

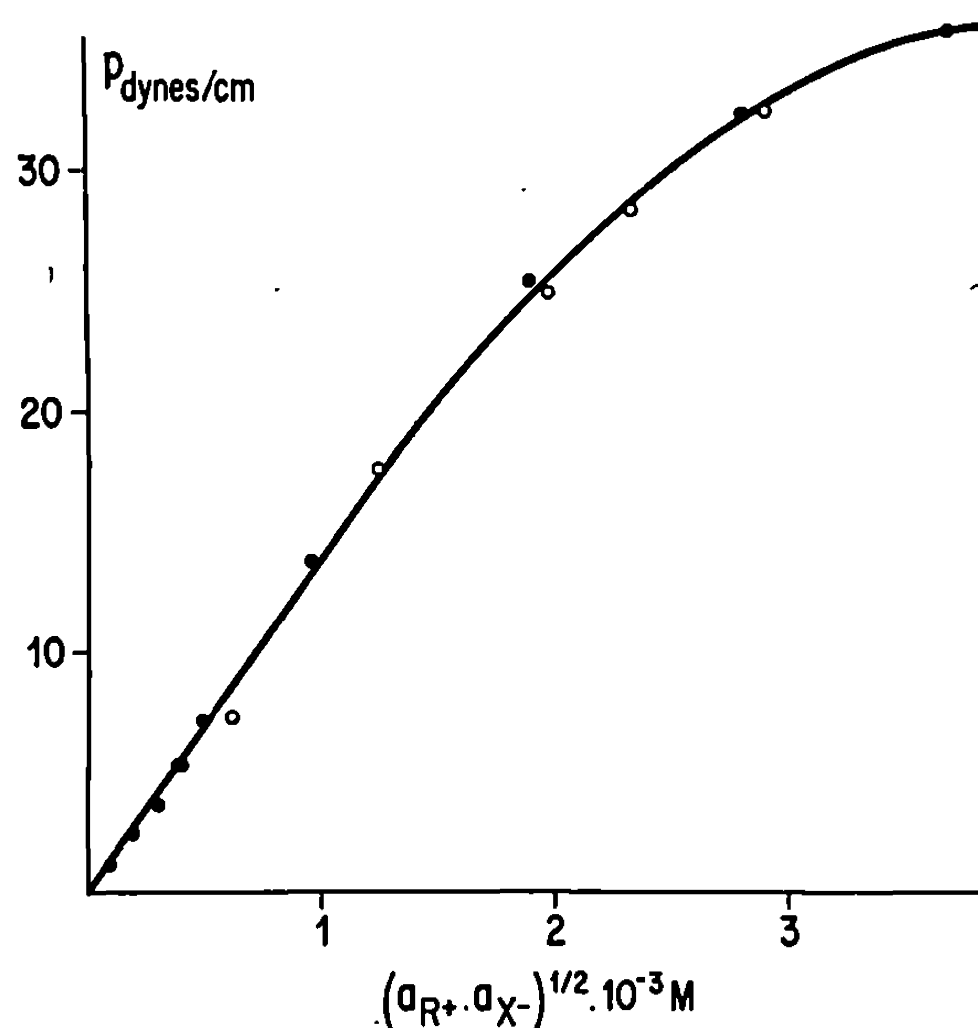


Fig. 2. — Pressions superficielles des solutions aqueuses de bromure de tétra-décyltriméthyl-ammonium et de bromure de sodium.

● $c_{NaBr} = 0$; ○ $c_{NaBr} = 10^{-2}$ M.

L'électroneutralité de la phase superficielle entraîne l'égalité

(2) $$\Gamma_{R+} = \Gamma_{X-} = \Gamma_{RX},$$

où Γ_{RX} est l'adsorption totale ou stœchiométrique. Le potentiel chimique μ^S_{RX} est défini par l'égalité

(3) $$2\,\mu^S_{RX} = \mu^S_{R+} + \mu^S_{X-}.$$

Combinant les équations (1), (2) et (3), il vient

(4) $$dp = 2\,\Gamma_{RX}\, d\mu^S_{RX}.$$

Par ailleurs, pour des couches ionisées assimilables à des systèmes idéaux, l'équation d'état peut s'écrire sous la forme [2] :

(5) $$p = 2\,\mathcal{R}T\Gamma_{RX}.$$

L'élimination de Γ_{RX} entre les équations (4) et (5) et l'intégration de l'équation différentielle qui en résulte conduisent à la relation

$$\mu_{RX}^{S} = \mu_{RX}^{0S} + \mathcal{R}T \ln \frac{p}{p^0}. \tag{6}$$

L'indice o est relatif à l'état standard de référence. On peut écrire

$$\mu_{RX}^{S} = \mu_{RX}^{00S} + \mathcal{R}T \ln p \qquad \text{(système idéal)}, \tag{7}$$

avec

$$\mu_{RX}^{00S} = \mu_{RX}^{0S} - \mathcal{R}T \ln p^0. \tag{8}$$

Or, en réalité, dans le domaine des concentrations usuelles, la couche superficielle ne peut plus être considérée comme idéale. Dès lors, à l'image

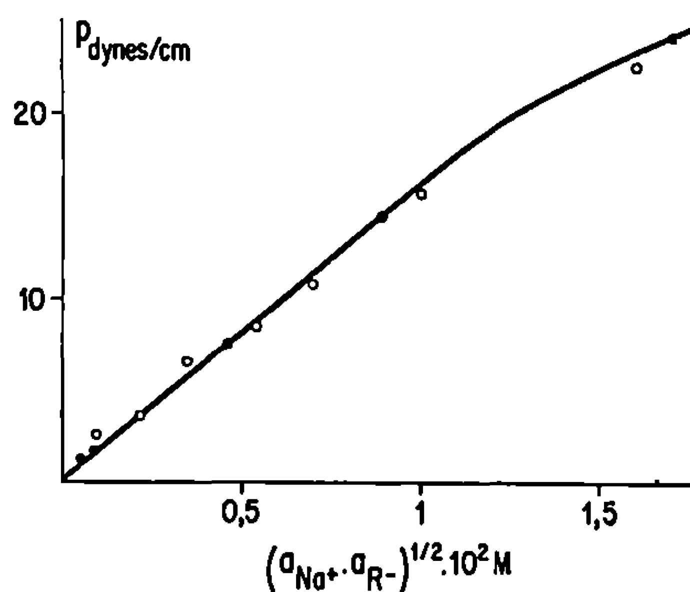


Fig. 3. — Pression superficielle des solutions aqueuses de décyl-sulfate de sodium et sulfate de sodium.

● $c_{SO_4Na_2} = 0$; ○ $c_{SO_4Na_2} = 10^{-1}$ M
(Résultats expérimentaux d'Eda et Fukada).

du traitement habituel utilisé lors de l'étude des solutions volumiques on introduira un coefficient de fugacité superficielle f (3) :

$$\mu_{RX}^{S} = \mu_{RX}^{00S} + \mathcal{R}T \ln (f . p). \tag{9}$$

Le coefficient f qui est supposé ne dépendre que de la pression superficielle tend vers l'unité lorsque le film superficiel tend vers l'idéalité, c'est-à-dire quand p tend vers zéro.

D'autre part, dans le cœur de la phase volumique (indice c), il vient

$$2\,\mu_{RX}^{c} = \mu_{R+}^{0c} + \mathcal{R}T \ln a_{R+} + \mu_{X-}^{0c} + \mathcal{R}T \ln a_{X-}, \tag{10}$$

où a désigne l'activité ionique dans la phase volumique. L'équilibre thermodynamique d'adsorption se traduit par l'égalité

$$\mu_{RX}^{S} = \mu_{RX}^{c}. \tag{11}$$

Des relations (9), (10) et (11), on tire

$$p = \frac{1}{f} \exp \frac{A^0}{\mathcal{R}T} (a_{X^-} a_{R^+})^{\frac{1}{2}}, \tag{12}$$

où l'affinité standard d'adsorption A^0 est donnée par

$$A^0 = \frac{1}{2} (\mu_{R^+}^{0c} + \mu_{X^-}^{0c}) - \mu_{RX}^{00s}. \tag{13}$$

Nous avons vérifié, pour quelques systèmes, la validité de l'équation (12).

1° *Résultats expérimentaux originaux* (4). — Ils sont relatifs à l'adsorption, à l'interface air-solution aqueuse, des bromures de dodécyl-triméthyl-ammonium (DTABr) et tétradécyl-triméthyl-ammonium (TTABr) en présence de bromure de sodium (*fig.* 1 et 2).

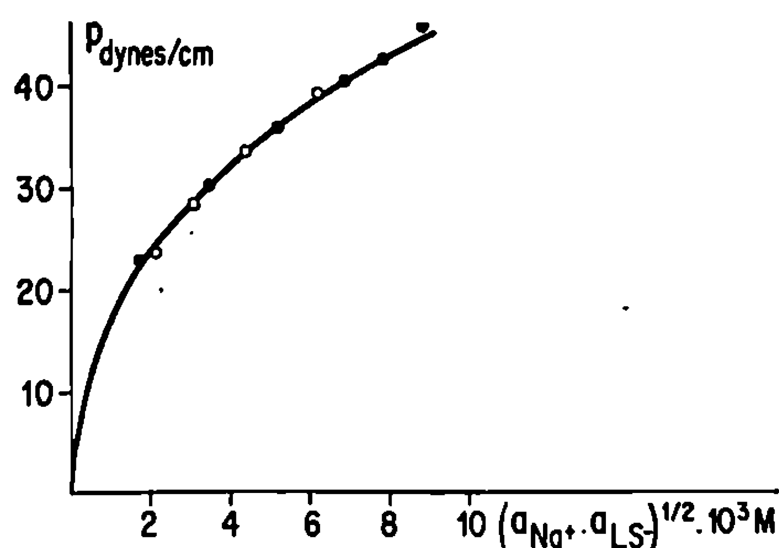


Fig. 4. — Pression interfaciale (interface eau-décane) des solutions de lauryl-sulfate de sodium et de chlorure de sodium.

● $c_{NaCl} = 0$; ○ $c_{NaCl} = 10^{-1}$ M (Résultats expérimentaux de Cockbain).

2° *Résultats extraits de la littérature.* — Ils sont relatifs à l'adsorption à l'interface eau-air, du décyl-sulfate de sodium en présence de sulfate de sodium (Eda et Fukada) (5) et à l'adsorption à l'interface eau-décane du lauryl-sulfate de sodium (NaLS) en présence de NaCl 10^{-1} M (Cockbain) (6).

L'accord est également satisfaisant (*fig.* 3 et 4).

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans et D. H. Everett, *Surface Tension and adsorption*, chap. XXI, Longmans, 1966.

(2) E. A. Alexander et L. B. Robb, *J. Colloid and Interface Sci.*, 29, 1968, p. 1.

(3) J. J. Betts et B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 1515.

(4) C. Gavach et N. Davion, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(5) K. Eda et J. Fukuda, *J. Chem. Soc. Japan*, 79, 1958, p. 1088; K. Shinoda, T. Nakagawa, B. I. Tamamushi et T. Isemura, *Colloidal Surfactants*, Academic Press, 1963, p. 184.

(6) E. G. Cockbain, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 874.

(*Département de Physicochimie colloïdale du C. N. R. S., route de Mende,*
B. P. n° 1018, 34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le couplage en théorie de l'analyse thermique différentielle.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Kessis** transmise par M. Georges Champetier.

L'incidence du couplage sur les résultats obtenus précédemment est envisagée. La ligne de base horizontale subsiste; on démontre que l'aire du pic différentiel est toujours proportionnelle à l'effet thermique du phénomène. L'écart de ligne de base et la sensibilité de l'appareil sont réduits dans le même rapport $1 + 2r$, r étant le coefficient de couplage.

Le couplage entre cellules dans les dispositifs d'analyse thermique différentielle est un fait expérimental constant. Il semble bien que son traitement soit au-delà des possibilités de calcul actuelles des théories propagatoires. Les modèles d'échange superficiel permettent en revanche assez aisément l'introduction de termes de couplage. Dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)], on a défini un tel modèle général (*fig.*, *d*, *e*). Le développement de la théorie correspondante, faisant d'abord abstraction du couplage (*fig. b*, *c*), a permis de rendre compte des faits expérimentaux — existence d'une ligne de base, allure des courbes différentielles — et de démontrer la proportionnalité de l'aire du pic à l'effet thermique. Le phénomène invariant a fait l'objet d'un traitement particulier, y compris dans le cas où l'on observe un changement de ligne de base. Il importe de considérer l'incidence du couplage sur ces résultats. Les notations seront celles précédemment définies (1).

Pour alléger les calculs, et mieux faire apparaître l'influence de la liaison entre les cellules, nous supposerons d'abord $K_1 = K_2 = K$ (équilibrage des coefficients d'échange) d'où $r_1 = r_2 = r$. On admet par ailleurs que les paramètres du modèle restent constants.

Dans ces conditions le système différentiel général s'écrit :

$$(11)\qquad \begin{cases} \theta_1 T'_1 + (1+r)T_1 - rT_2 = T_3 + \dfrac{\varphi}{K}, \\ \theta_2 T'_2 + (1+r)T_2 - rT_1 = T_3. \end{cases}$$

En supposant une loi de chauffe linéaire $T_3 = at$, et en l'absence de phénomène, les solutions de régime permanent sont :

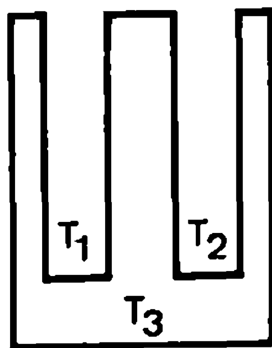
$$T_1 = at - \delta_1; \qquad T_2 = at - \delta_2.$$

Les cellules suivent le bloc dans sa montée linéaire avec les retards :

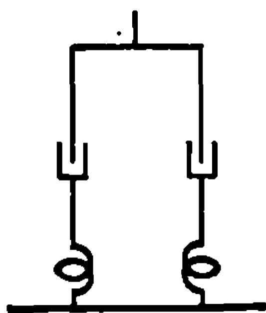
$$\delta_1 = \frac{a\theta_1(1+r) + a\theta_2 r}{1+2r}; \qquad \delta_2 = \frac{a\theta_2(1+r) + a\theta_1 r}{1+2r}.$$

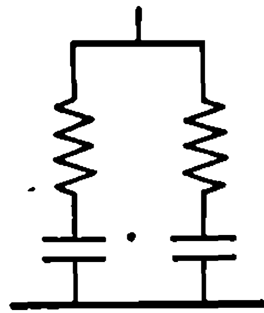
La ligne de base du signal différentiel s'en déduit :

$$\Delta_B = \delta_2 - \delta_1 = a\frac{\theta_2 - \theta_1}{1+2r}.$$

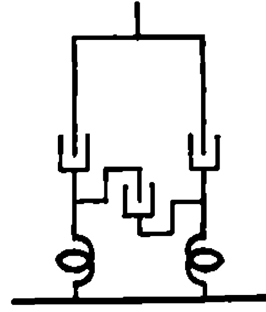


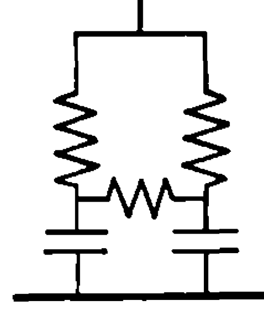
a





b c





d e

En l'absence de phénomène, le système (11) est équivalent à l'équation en Δ :

$$\theta_1\theta_2\Delta'' + (\theta_1 + \theta_2)(1 + r)\Delta' + (1 + 2r)\Delta = (\theta_2 - \theta_1)T'_3$$

dont la solution est, si $T'_3 = a$,

$$\Delta = a\frac{\theta_2 - \theta_1}{1 + 2r} + G_1 e^{-\frac{t}{\gamma_1}} + G_2 e^{-\frac{t}{\gamma_2}}.$$

γ_1 et γ_2 étant tous deux réels et positifs, et les constantes G_1 et G_2 dépendant des conditions initiales T_{10} et T_{20}. Ainsi, comme précédemment, le signal se stabilise sur une ligne de base après un régime transitoire.

Par soustraction le système (11) donne :

$$(12) \qquad \theta_1\Delta' + (1 + 2r)\Delta + T'_2(\theta_1 - \theta_2) = \frac{\varphi}{K}.$$

Introduisons $\Delta_R = \Delta - \Delta_B$ et posons :

$$\lambda_1 = \frac{\theta_1}{1 + 2r}; \qquad \lambda_2 = \frac{\theta_2}{1 + 2r}; \qquad Z = \frac{K}{1 + 2r}.$$

Il vient :

$$(13) \qquad \lambda_1\Delta'_R + \Delta_R + (T'_2 - a)(\lambda_1 - \lambda_2) = \frac{\varphi}{Z}.$$

Du fait du couplage, on n'a plus $T'_2 = a$ au cours d'un phénomène thermique. Intégrons néanmoins entre l'instant initial et un instant F où le régime permanent est rétabli :

$$\lambda_1 [\Delta_R]_0^F + \int_0^F \Delta_R \, dt + (\lambda_1 - \lambda_2) [T_2 - at]_0^F = \frac{1}{Z} \int_0^F \varphi \, dt.$$

Le premier terme est nul (retour à la ligne de base); le troisième l'est également, car $T_2 - at$ reprend après le phénomène sa valeur de régime, $-\delta_2$. Donc :

$$ZS = L. \tag{14}$$

On voit que la proportionnalité de l'effet thermique à l'aire du pic subsiste même en cas de couplage, contrairement à ce que pensait Vold ([4]), dont l'appareil comportait une régulation de la vitesse d'échauffement du corps de référence, alors qu'il apparaît ici que la condition $T'_2 = a$ n'est pas nécessaire. De plus, la constante de proportionnalité est $Z = K(1 + 2r)$: comme on pouvait le prévoir, la liaison entre les cellules réduit la sensibilité de l'appareil. Ces résultats sont nouveaux.

Dans le cas $r_1 \neq r_2$ les relations ci-dessus développées deviennent :

$$\delta_1 = \frac{a\theta_1(1 + r_2) + a\theta_2 r_1}{1 + r_1 + r_2},$$

$$\delta_2' = \frac{a\theta_2(1 + r_1) + a\theta_1 r_2}{1 + r_1 + r_2},$$

$$\Delta_B = \frac{a(\theta_2 - \theta_1)}{1 + r_1 + r_2},$$

$$\theta_1 \Delta' + (1 + r_1 + r_2) \Delta + T'_2 (\theta_1 - \theta_2) = \frac{\varphi}{K_1}, \tag{12'}$$

$$YS = L, \quad \text{avec} \quad Y = K_1(1 + r_1 + r_2), \tag{14'}$$

$$\theta_1 \theta_2 \Delta'' + [\theta_1(1 + r_2) + \theta_2(1 + r_1)] \Delta' + (1 + r_1 + r_2) \Delta = a(\theta_2 - \theta_1).$$

L'allure des phénomènes est inchangée. La règle de l'aire du pic est toujours valable.

(*) Séance du 23 mars 1970.

([1]) KESSIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1.
([2]) KESSIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 120.
([3]) KESSIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 265.
([4]) VOLD, *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 683.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
11, *quai Saint-Bernard*, Bât. F,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la grandeur de l'effet de conjugaison dans quelques α-naphtylamines et amino-4 quinaldines.* Note (*) de MM. **Henri Lumbroso, Jean Berlot, Daniel Marcel Bertin** et **Jean Renault**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un examen des moments électriques des α-naphtylamine, N-méthyl et N-diméthyl α-naphtylamines, des amino-4 quinaldine et diméthylamino-4 quinaldine permet de fixer la grandeur de l'effet mésomère de l'amino dans les α-naphtylamines citées et d'en préciser la conformation.

Afin de préciser l'ampleur de l'effet de congugaison du groupe amino NRR' (R = R' = H; R = H, R' = Me; R = R' = Me) avec les radicaux α-naphtyle et γ-quinaldinyle, nous avons déterminé, en solution benzénique et dioxannique, les moments électriques de certains des composés indiqués dans le tableau.

1. L'aniline a une conformation non plane de symétrie C_s, caractérisée par un angle HNH de 113°,54' et un angle de rotation (φ), mesuré par le complément du dièdre (bNC$_{ar}$, Ph) (b, bissectrice de l'angle HNH), égal à 0° [6]. Dans l'α-naphtylamine [7], l'angle φ atteindrait 28°, en raison sans doute de la répulsion d'un des hydrogènes de l'amino et de l'hydrogène fixé au carbone 5.

Les N-méthyl α-naphtylamine et méthylamino-4 quinaldine peuvent exister, en principe, sous deux conformations (**A** et **B**) ayant, respectivement, le méthyle situé près ou loin de l'hydrogène fixé au carbone 5. La conformation **B** est à préférer pour les raisons suivantes :

a. PhNHMe et $PhNMe_2$ présentant le même encombrement, PhNHMe possède comme $PhNMe_2$ une conformation caractérisée par un angle φ nul (et un angle MeNH sans doute voisin de 116°) [8]; leurs homologues α-naphtaléniques n'ont le même encombrement que si α-$C_{10}H_7$NHMe a la conformation **A**. Les exaltations optiques (pour la raie D du sodium), 53,60 — 52,59 = 1,01 cm³, 58,05 — 57,27 = 0,78 cm³, de α-$C_{10}H_7$NHMe et α-$C_{10}H_7NMe_2$ ne se classant pas dans l'ordre suivi par celles (1,26 et 1,59 cm³) de PhNHMe et $PhNMe_2$, on voit que la N-méthyl α-naphtylamine existe sous la forme **B** [les réfractions additives ont été calculées à partir des réfractions expérimentales, 26,18 et 44,37 cm³, du benzène et du naphtalène [9]].

b. Les moments des α-naphtylamine, N-méthyl α-naphtylamine (**B**), amino-4 quinaldine, méthylamino-4 quinaldine sont voisins, comme le sont ceux des dérivés benzéniques (ou pyridiniques) correspondants, alors

TABLEAU ([a]).

Composé.	$\mu_{(benzène)}$.	$\mu_{(dioxanne)}$.
Aniline	1,53 (1)	1,77 (1)
α-naphtylamine	1,55 (b)	1,98
N-méthyl aniline	1,68 (2)	1,87 (2)
N-méthyl α-naphtylamine	1,75	1,98
N-diméthyl aniline	1,61 (3)	1,65 (3)
N-diméthyl α-naphtylamine	1,05 (b)	1,02
Amino-4 pyridine	3,95 (1)	4,33 (c)
Amino-4 méthyl-2 pyridine	3,54 (2)	4,00 (2)
Amino-4 quinoléine	3,99 (4)	4,38 (1)
Amino-4 quinaldine	3,84	4,23
Méthylamino-4 pyridine	4,26 (2)	4,44 (2)
Méthylamino-4 quinaldine	–	4,60
Diméthylamino-4 pyridine	4,33 (2)	4,40 (2)
Diméthylamino-4 quinaldine	3,24	–
Pyridine	2,20 (5)	2,22 (3)
Méthyl-2 pyridine	1,90 (1)	–
Quinoléine	2,15 (4)	–
Quinaldine	1,94 (4)	–

([a]) Les moments électriques sont exprimés en unités debye : 1 D = 10^{-18} C. G. S. é. s.
([b]) Lit. : μ = 1,50 et 1,06 D, respectivement (1).
([c]) Bibl. : μ = 3,93 et 4,29 D (2).

que les moments des N-diméthyl aniline, N-diméthyl α-naphtylamine, diméthylamino-4 pyridine et diméthylamino-4 quinaldine diffèrent considérablement (tableau).

2. La rotation φ dans les molécules de N-diméthyl α-naphtylamine et diméthylamino-4 quinaldine dépasserait largement celle ($\varphi_0 = 28°$) caractérisant l'α-naphtylamine (et l'amino-4 quinaldine), sans atteindre toutefois la valeur 90° (10) : en effet, $\alpha\text{-}C_{10}H_7NMe_2$ présente une exaltation (0,78 cm^3) non nulle, qui est inférieure à celle (1,01 cm^3) de $\alpha\text{-}C_{10}H_7NHMe$ alors que l'exaltation de $PhNMe_2$ excède de 0,33 cm^3 celle (1,26 cm^3) de PhNHMe. Si la rotation dans $\alpha\text{-}C_{10}H_7NMe$ était de 28°, l'exaltation y devrait être égale à

$$E(\alpha\text{-}C_{10}H_7NHMe) + [R_D(PhNMe_2) - R_D(PhNHMe)] = 1,34\ cm^3.$$

N'étant en fait que de 0,78 cm^3, l'angle φ atteindrait 68°, évalué en supposant $\cos^2(\varphi - 28°) = (0,78/1,34)$. Si les spectres ultraviolets (11), et les moments électriques (12), des β-naphtylamine et N-diméthyl β-naphtylamine sont voisins, il n'en est pas de même pour leurs correspondants α-naphtaléniques.

Avec une bonne approximation on peut admettre que les moments mésomères des amines α-naphtaléniques sont supportés par la droite

N — C (1). Les charges π des carbones 5 et 7 sont deux fois plus petites que celles des autres carbones affectés par l'effet mésomère [par suite, l'angle entre le moment mésomère et l'axe N — C (1) ne serait que de 15°] (13); les schémas ioniques C_i, à azote N^+, C_5 et C_7 (i, numéro du carbone porteur de la charge — 1), ayant perdu le bénéfice de l'énergie de résonance du benzène, contribuent moins que les autres schémas (C_2, C_4 et C_9). Les moments d'interaction, dont la valeur dépend du poids du schéma C_4 ou C_5, sont respectivement de 1,31 et (— 0,15) D dans l'amino-1 nitro-4 naphtalène (μ = 6,43 D, à comparer avec le moment, 6,19 D, de la *p*-nitraniline) et l'amino-1 nitro-5 naphtalène (μ = 5,00 D) (1).

Les moments mésomères (résultant de la participation des schémas C_i) de l'aniline, l'α-naphtylamine et de la N-méthyl α-naphtylamine seraient, respectivement, égaux à 1,5, 1,5 et 2,1 D, et les moments d'interaction entre NH_2 et l'azote aza de 0,54; 0,63 et 0,64 D dans les amino-4 pyridine, quinoléine et quinaldine (14). L'interaction étant, comme pour les nitro-4 et nitro-5 α-naphtylamines, moindre dans l'amino-5 quinoléine que dans l'amino-4 quinaldine on comprend que le premier de ces moments (3,56 D) soit sensiblement moindre que le second (3,99 D) (4). Le moment mésomère qui atteint 2,0 D dans $PhNMe_2$ n'est plus que de 1,3 D dans α-$C_{10}H_7NMe_2$ et le moment d'interaction qui, dans la diméthylamino-4 pyridine s'élève à 0,65 tombe à 0,43 D dans la diméthylamino-4 quinaldine (15).

3. En solution dioxannique les moments des amines primaires et secondaires correspondent sensiblement à ceux de complexes par liaison hydrogène N—H...O(dioxanne), plus polaires que les moments des solutés libres (non ou *peu* combinés avec le solvant). L'effet du dioxanne est accru pour les amines aza-aromatiques où la conjugaison de l'amino (NH_2 ou NHMe) avec l'aryle est exaltée par l'interaction.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., 1963, San Francisco et Londres.

(2) C. W. N. Cumper et A. Singleton, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 1096 et 1100.

(3) H. Lumbroso et G. Palamidessi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3150; H. Lumbroso, Résultat inédit.

(4) C. W. N. Cumper, R. F. A. Ginman, D. G. Redford et A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1731; C. W. N. Cumper, D. G. Redford et A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1176.

(5) Mme J. Barassin et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 492.

(6) D. G. Lister et J. K. Tyler, *Chem. Commun., G. B.*, 1966, p. 132.

(7) R. J. W. Le Fèvre et Mrs A. Sundaram, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4756.

(8) L. V. Vilkov et T. P. Timasheva, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 161, 1965, p. 351.

(9) *Voir* A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.

(10) *Cf.* J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 81.

(11) E. A. Steck et J. W. Ewing, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3397.

(12) V. Balasubramaniyan, *Chem. Rev.*, 66, 1966, p. 567.

(13) A. Pullman et B. Pullman, *Les Théories électroniques de la Chimie organique*, Masson et Cie, Paris, 1962, p. 171.

([14]) H. Lumbroso, C. Pigenet, Mme R. Nasielski-Hinskens et R. Promel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1833 (et 2644); C. Pigenet, J. P. Morizur, Y. Pascal et H. Lumbroso, *Ibid.*, 1969, p. 361.

([15]) Une relation monotone existe entre les moments d'interaction (entre *p*-X et NR_2, où X est un substituant attracteur d'électrons) et le moment mésomère de l'amine non substituée (*cf.* H. Lumbroso et C. Carpanelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3198). Les moments d'interaction des dérivés substitués (par NO_2 ou aza-N) de α-$C_{10}H_7NR_2$ ont été calculés en tenant compte de la rotation effective ($\varphi = 28$ ou $70°$, selon que R = H ou Me) de la pyramide C—NR_2.

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris,* 6e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination de la masse molaire d'une lignine.* Note (*) de MM. **Jacques Doucet**, **Georges Porta** et **Guy Finiels**, présentée par M. René Lucas.

Des analyses chimiques, spectrographiques et des dosages conductimétriques d'une lignine hydrotropique ont été faits ainsi que des cryoscopies dans le dioxane (K = 4,70), dans la formamide (K = 3,35) et dans l'éthylène-carbonate (K = 4,55). La connaissance de la courbe de polydispersité sera nécessaire pour exploiter les résultats.

La lignine utilisée est extraite de copeaux de tremble par un solvant hydrotropique, solution aqueuse de xylène-sulfonate de sodium à la concentration de 485 g/l. Les copeaux sont traités en lessiveur à la concentration de 100 g pour 400 ml de solution, à 170°C pendant 30 mn. La montée en température demande 1 h 30 mn. Après traitement la solution est récupérée puis additionnée d'une solution fraîche, dans des proportions convenables et utilisée pour un nouveau traitement. La lignine est précipitée de la solution, après quatre traitements successifs, par simple dilution aqueuse. Le précipité colloïdal obtenu flocule après quelques minutes de chauffage à 80°C.

Ce produit est abondamment lavé à l'eau chaude jusqu'à disparition de toutes traces de xylène-sulfonate dans les eaux de lavage, puis séché à l'étuve à 40°C.

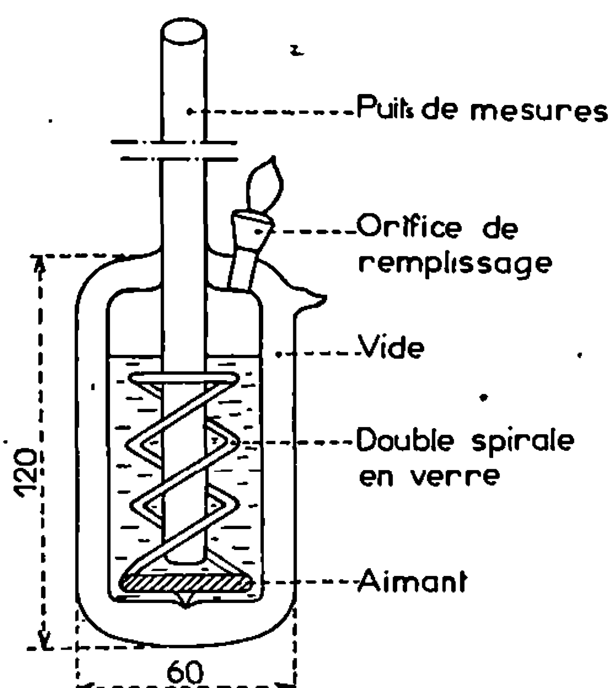
Il contient encore d'assez nombreuses impuretés. On le purifie par dissolution dans le dioxanne puis, après concentration, il est précipité par dilution aqueuse. La lignine est alors reprise par une extraction prolongée à l'éther, effectuée en soxhlet à froid, puis séchée à nouveau à l'étuve à 40°C et conservée sous vide phosphorique.

Des dosages conductimétriques sont effectués, ainsi que des études d'absorption spectrographique d'une part entre 200 et 300 mμ, d'autre part entre 2 et 12 μ ([1]). Les analyses conduisent à la composition suivante : C, 58,1 %; H, 5,2 %; O, 36,7 %; OCH_3, 17,5 %.

De nombreuses cryoscopies ont déjà été faites avant les nôtres. Gross, Sarkanen et Schuerch ([2]) en ont donné une liste. Les résultats sont très variés et il est difficile de juger de leur valeur car ils sont certainement entachés d'erreurs systématiques. D'abord, les méthodes usuelles de congélation commençante ou de fusion finissante sont vouées ici à l'échec. En effet, considérons, par exemple, le solvant carbonate d'éthylène que les auteurs ci-dessus jugent le meilleur. Réalisons l'équilibre entre les deux phases solide et liquide en quantité à peu près égale, on obtient un très beau palier de température dont les oscillations ne dépassent pas 3 à 5.10^{-4} °C pendant aussi longtemps qu'on le désire. Mais la reproductibilité est extrêmement mauvaise. Une surfusion tenace conduit à

de pseudo-équilibres extraordinairement stables, ce qui condamne les méthodes usuelles. D'autre part, bien des auteurs utilisent le thermomètre « Beckman » dont la précision est notoirement insuffisante. Enfin la dessiccation de la lignine est très importante. Brown (3) par exemple, fait une correction pour 2 % d'humidité. Elle est trop grande pour être valable en cryoscopie si on se rend compte qu'elle fait tomber une masse molaire de 1000 à la valeur apparente de 478.

L'appareillage utilisé comprend le vase cryoscopique dont figure ci-contre. Il est entièrement clos, à double enceinte vide d'air, et à agitation magnétique. Il est entièrement plongé dans un thermostat réglé à 0,5°C



au-dessus du point de fusion attendu. La température est enregistrée par un thermomètre à quartz à affichage numérique à 10^{-4} près et sortie décodée sur un galvanomètre à suiveur de spot. La concentration des solutions à l'équilibre est déterminée par un dosage colorimétrique Folin et Denis ou, plus simplement, et d'une façon aussi efficace, par décantation et pesée de la phase liquide. La lignine est ajoutée, pendant la durée du palier, sous forme d'une solution très concentrée faite dans la boîte à gants en atmosphère sèche. Les solvants d'origine « Merck », « Fluka » ou « Jefferson », sont purifiés par cristallisations fractionnées. Le critère de pureté est l'existence d'un palier de fusion, fixe à quelques 10^{-4} °C près. Le manque de reproductibilité de la valeur absolue de ce palier a beaucoup moins d'importance pour la méthode d'équilibre.

Les constantes cryoscopiques sont déterminées à l'aide de solutions de vanilline. Pour le dioxanne nous trouvons 4,70 deg/mole/kg alors que Kraus et Vingee (4) donnent 4,63 et Roth et Meyer (5) 4,68. Gross (2) donne une valeur bien plus grande, 5,3. Pour la formamide, Copenhafer et Kraus (6) donnent 3,7. Notre valeur est plus petite, 3,35. Pour le carbo-

nate d'éthylène nous trouvons 4,55 ± 0,05. Gross [2] qui recommande ce solvant, ne donne pas sa constante cryoscopique et nous ne l'avons pas trouvée ailleurs.

Les résultats sont les suivants : 1° dans l'intervalle de concentrations allant jusqu'à 10 g par kilogramme de solvant, les courbes cryoscopiques $\theta/c = f(c)$ sont des droites parallèles aux abscisses. Les solutions sont donc idéales. Brown [3], qui utilise la méthode des tensions de vapeur, mesure des enthalpies partielles et des énergies libres de mélange, différentes de l'idéalité, mais il opère à des concentrations 10 fois plus grandes. 2° Dans le dioxanne, les valeurs trouvées pour la masse molaire vont de 790 à 865 suivant les courbes cryoscopiques obtenues à l'aide de quatre à huit déterminations. Avec le formamide, on trouve de même 740 à 805. Les cryoscopies dans le carbonate d'éthylène présentent une meilleure reproductibilité. Nous donnons 825 ± 20. Les écarts ne proviennent pas d'erreurs de mesure sur la température ou la concentration. Ils ont leur origine dans les difficultés de reproductibilité de la température d'équilibre et dans celles de la dessiccation.

Ces valeurs sont des masses molaires moyennes en nombre. Elles ne coïncident avec la masse molaire du polymère le plus abondant que pour certaines fonctions de distribution. En effet, soit $t(x)$ le taux du polymère de masse $M_0 x$, tel que $\sum_1^k t(x) = 1$, pour les k polymères du produit polydispersé. La masse molaire cryoscopique M_n est définie par la loi de Raoult de façon que $\sum_1^k t(x)/M_0\, x = 1/M_n$. Supposons une distribution gaussienne

$$t = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \exp(-h^2 (x - X)^2),$$

où h est un paramètre d'acuité et X la valeur de x au maximum de t. Cette fonction satisfait bien à la première relation. L'intégration de la seconde nécessite un calcul graphique sur calculatrice. Elle conduit, au 1/1000 près, à $M_0 X = M_n$. Par contre, une relation du genre

$$t = 2\, h^2\, x \exp(-h^2\, x^2)$$

donne, si on peut sommer de zéro à l'infini au lieu de 1 à k, c'est-à-dire si X est assez grand,

$$M_0\, X = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\, M_n.$$

Ici, à la masse molaire cryoscopique 825 correspond, dans cette hypothèse, la masse molaire 1035 au maximum de la courbe de distribution.

La connaissance de cette courbe de polydispersité donnera donc toute leur valeur aux résultats de la cryoscopie.

(*) Séance du 1er avril 1970.

(1) J. DOUCET, *Thèse*, Grenoble, 1967.
(2) S. GROSS, K. SARKANEN et C. SUERCH, *Anal. Chem.*, 30, n° 4, 1958, p. 518.
(3) W. BROWN, *J. Ap. Polymer Sc.*, II, 1967, p. 2381.
(4) C. A. KRAUS et R. A. VINGEE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 511.
(5) W. ROTH et L. MAYER, *Z. Electroch.*, 41, 1935, p. 229.
(6) D. T. COPENHAFER et C. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4557.

(*École Française de Papeterie,*
47, avenue Félix-Viallet,
38-Grenoble, Isère
et *Laboratoire de Thermodynamique,*
Faculté des Sciences,
Saint-Jérôme, 13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les spectres Mössbauer de sels de fer (II) hexammine.* Note (*) de Mlle **Liliane Asch**, MM. **Alain Cruset** et **Jean-Pierre Adloff**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

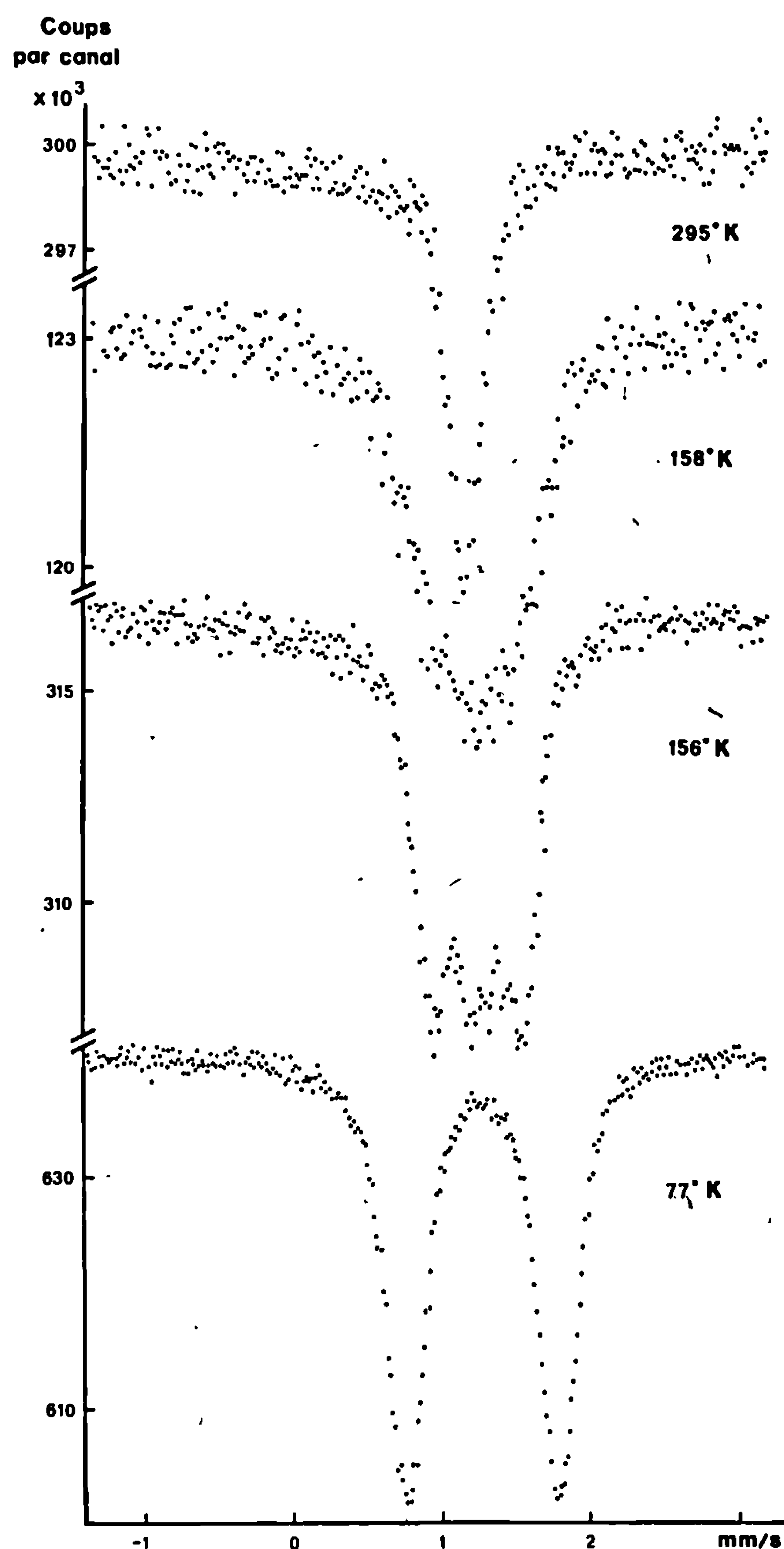
Les spectres Mössbauer des composés octaédriques de Fe(II) à spin fort présentent généralement des doublets quadrupolaires dont l'origine réside principalement dans l'asymétrie de la configuration $(e_g)^2(t_{2g})^4$ dans un environnement de symétrie non cubique. Il a cependant été observé récemment par Bancroft et coll. (1) et nous-mêmes (2) que le chlorure de fer (II) hexammine $Fe(NH_3)_6Cl_2$ ne comportait, au-dessus d'une température critique T_c, qu'une seule raie qui traduirait un environnement parfaitement symétrique de l'atome de fer. En dessous de T_c apparaît le doublet quadrupolaire; le phénomène est réversible, la transition est observée entre 109,5 et 107°K au refroissement, et entre 110 et 116°K au réchauffement.

Les bromure et iodure de fer (II) hexammine présentent jusqu'à la température de l'azote liquide (80°K) une seule raie caractéristique du fer (II) spin fort dans un entourage parfaitement octaédrique. Par contre, les spectres Mössbauer du perchlorate présentent un phénomène analogue à celui des spectres du chlorure. La température de transition est plus élevée et le phénomène est encore plus critique : la transition s'opère entre 156 ± 0,2°K et 157,2 ± 0,2°K au refroidissement, et entre 157 ± 0,5°K et 159 ± 0,2°K au cours du réchauffement (*fig.*). L'éclatement quadrupolaire varie linéairement avec la température entre 1,02 mm/s (77°K) et 0,60 mm/s (156°K).

Nous attribuons l'évolution de ces spectres à la variation, avec la température, de la fréquence de rotation des ligandes NH_3 telle qu'elle a été discutée par Bates et Stevens (3) pour expliquer l'anomalie des spectres R. P. E. des halogénures de nickel hexammine.

Les six groupes de trois protons des ligandes NH_3 d'un atome de fer peuvent occuper plusieurs positions équivalentes présentant toutes la symétrie trigonale. La commutation d'une position à l'autre s'opère par la rotation autour de l'axe Fe—N. Si la fréquence de rotation est suffisamment rapide (supérieure à la fréquence de précession quadrupolaire) le gradient de champ électrique qu'éprouve l'atome de fer, a une valeur moyenne nulle. Cette situation est réalisée au-dessus de T_c. Au-dessous de cette température, les groupes de trois protons sont figés dans des positions privilégiées qui créent un G. C. E. au site de l'atome de fer.

La barrière de potentiel qui s'occupe à la rotation dépendrait, selon Bates et Stevens (3), entre autres de la dimension de la maille cristalline. On prévoit alors une température de transition plus basse dans le bromure



Spectres Mössbauer du perchlorate de fer (II) hexammine à différentes températures (du haut vers le bas : 295, 158, 156 et 77°K).
La vitesse zéro correspond au centre de la raie de $Na_4Fe(CN)_6$, $10 H_2O$.
La source est ^{57}Co dans le palladium.

et l'iodure que dans le chlorure de fer (II) hexammine. Ce comportement des halogénures est vérifié par l'expérience. Le perchlorate par contre, présente une température de transition supérieure à celle du chlorure. A une même température les doublets quadrupolaires du chlorure et du

perchlorate sont différents, et partant les positions des groupes NH_3. Aussi le rôle de l'anion est-il déterminant et l'étude des spectres Mössbauer d'autres sels de fer (II) hexammine devrait mettre en évidence les paramètres susceptibles d'intervenir sur les orbitales t_{2g}, tels que la symétrie ou la polarisabilité de l'anion.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) G. M. Bancroft, M. J. Mays et B. E. Prater, *Chem. Phys. Lett.*, 4, 1969, p. 248.
(2) L. Asch, J. P. Adloff, J. M. Friedt et J. Danon, *Chem. Phys. Lett.* (sous presse).
(3) A. R. Bates et K. W. H. Stevens, *J. Phys. Chem.*, 2, 1969, p. 1573.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire,*
Centre de Recherches nucléaires
du C. N. R. S.,
B. P. n° 20/CR,
67-*Strasbourg*, 3, *Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'échappement du krypton 85, préalablement incorporé par bombardement ionique, durant les transformations thermiques de bioxydes de manganèse de la variété γ' de texture différente.* Note (*) de MM. **Paul Bussière** et **Čestmir Jech**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude de l'émission par $MnO_2\gamma'$ d'un gaz rare radioactif qui a été incorporé dans ce solide par bombardement ionique, a permis de mettre en évidence une différence de comportement des couches superficielles d'échantillons de texture différente au cours de transformations de phase entre 200 et 400°C.

Parmi les diverses méthodes d'émission des gaz rares radioactifs (E. G. R. R.) utilisables pour étudier les transformations thermiques des solides, nous avons examiné les possibilités de la technique élaborée par l'un de nous [1], dans le cas de bioxydes de manganèse de la variété γ' préparés avec des aires spécifiques variées qui influent sur les processus de leur décomposition [2].

La composition chimique des solides étudiés ici peut être représentée par MnO_x. Le tableau suivant indique les valeurs de x correspondant aux aires spécifiques S :

S (m^2/g).............	27	40	77	190
x ($\pm$ 0,01)..........	1,93	1,95	1,93	1,89

Les diagrammes de diffraction des rayons X et de diffraction des électrons en réflexion montrent bien la structure de la variété γ' pour les quatre produits.

Des échantillons de ces solides ont été soumis au bombardement par des ions krypton marqués au krypton 85 selon la technique déjà décrite [1], qui comporte, en particulier, une phase préliminaire d'élimination de l'eau adsorbée par léger chauffage sous vide primaire. Après ce marquage, les échantillons étaient soumis à un traitement thermique en montée linéaire de température de 10°C/mn sous un courant d'azote très pur qui entraînait le krypton, émis par le solide, jusqu'à un compteur de Geiger-Müller. Les courbes de l'activité ainsi enregistrée en fonction de la température sont représentées sur la figure 1.

L'intérêt de telles courbes, par rapport à d'autres diagrammes d'E.G.R.R. obtenus soit selon la méthode de Hahn, soit après introduction du radon par recul nucléaire [3], est qu'elles comportent un pic très net aux températures de 250, 240, 235 et 335°C pour les produits d'aires spécifiques 27, 40, 77 et 190 m^2/g respectivement. Ces courbes ont pu être obtenues dans un appareil permettant l'analyse thermique différentielle simultanée [3], et les thermogrammes correspondants, représentés sur la figure 2, ne comportent pas de détail très significatif dans le domaine de température en question.

Or on sait ([4]), et les diagrammes de Debye-Scherrer effectués sur nos produits le confirment, qu'entre 200 et 400°C le bioxyde de manganèse γ' subit des transformations qui aboutissent à la pyrolusite. Il est donc intéressant de rechercher, à la lumière des expériences précédemment décrites,

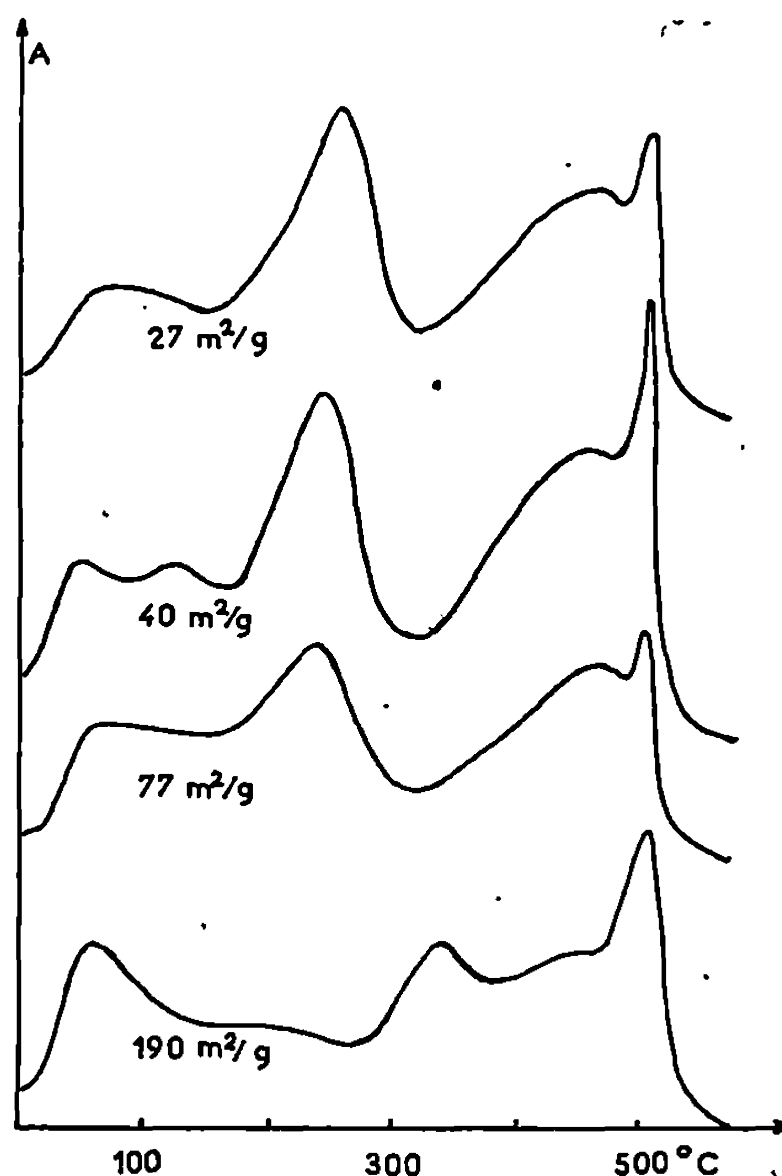


Fig. 1.

quelles relations peuvent exister entre cette transformation et l'émission du krypton incorporé par bombardement ionique.

Disons tout d'abord que ce dernier ne provoque pas de modification significative de la structure superficielle du solide. Nous avons effectué ces expériences avec des doses inférieures à 10^{13} ions krypton de 10 keV par centrimètre carré de surface géométrique ([5]), qui sont connues pour ne pas causer de dommage appréciable aux oxydes Al_2O_3 et Fe_2O_3 ([6]). De plus, les courbes d'émission du krypton ne changent pas quand la dose est décuplée. Nous avons d'ailleurs examiné, pour des bioxydes d'àires spécifiques 33 et 190 m²/g, les clichés de diffraction en réflexion des électrons de 100 kV effectués sur les produits de départ et sur des échantillons ayant reçu soit la dose habituelle, soit une dose 10 fois plus forte. Même dans ce dernier cas, les diagrammes ne diffèrent pas de ceux des produits non bombardés. Avec les doses utilisées nous n'observons donc pas l'apparition d'une amorphisation telle qu'on en constate sur d'autres oxydes anisotropes pour des doses élevées ([7]), et qui se traduirait par la libération de la majeure partie du krypton 85 par recristallisation.

Il ne paraît alors pas possible de relier les pics à 250, 240, 235 et 335°C des courbes de la figure 1 à un processus de guérison de défauts créés par le bombardement ionique. Pour des doses aussi faibles, où les zones perturbées ne se recouvrent pas, un tel processus dépendrait seulement des

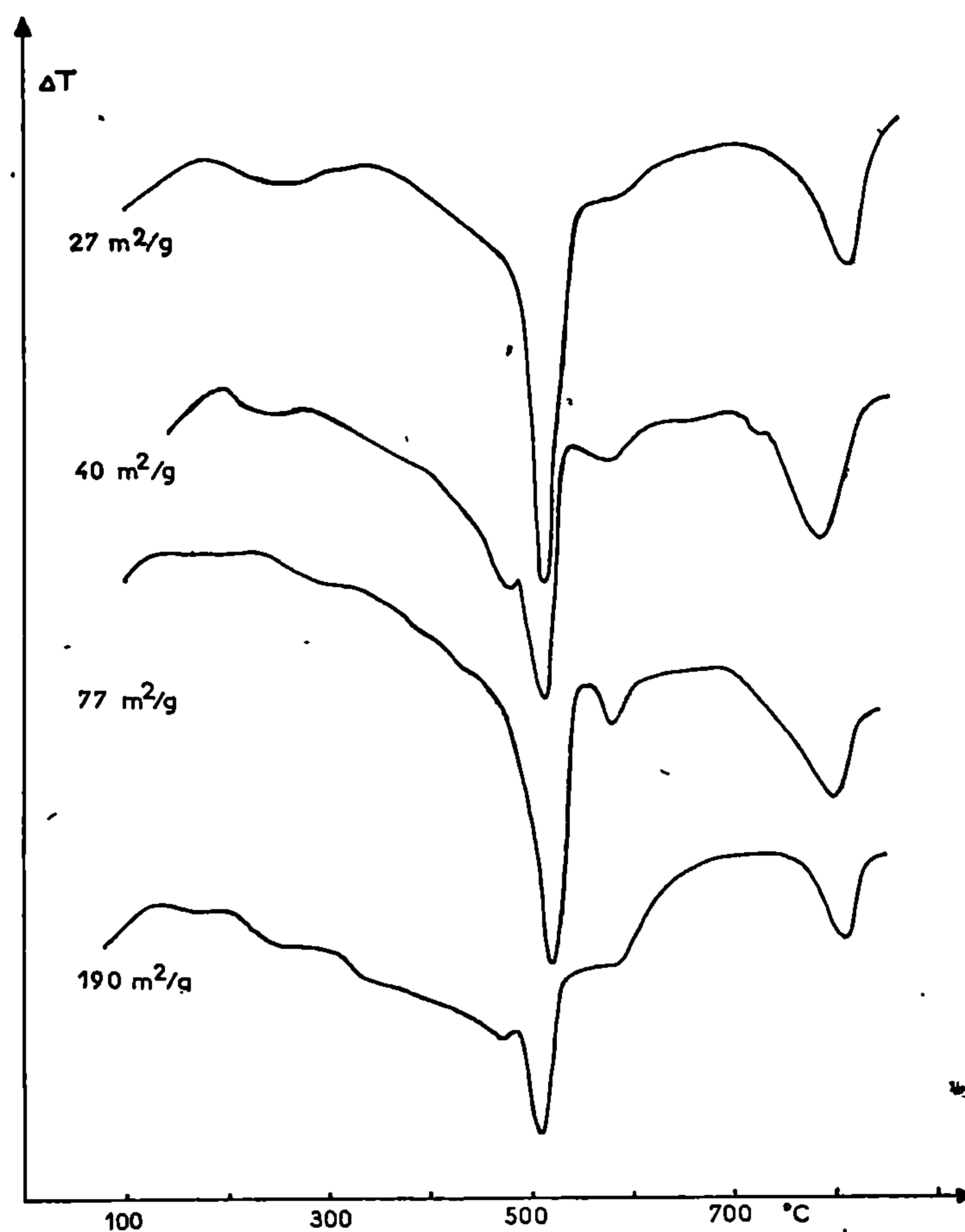


Fig. 2.

propriétés locales de la structure endommagée, alors que la température du maximum du pic étudié varie avec les propriétés collectives du solide exprimées par son aire spécifique.

Ces pics sont dus, par conséquent, à la transformation du solide, comme cela se produit manifestement par exemple lors de sa décomposition ultérieure en Mn_2O_3 à 510°C (concordance des pics d'A. T. D. de la figure 2 avec les pics d'E. G. R. R. de la figure 1).

Il est dès lors intéressant de noter que l'activité correspondant au pic à 240 ou 335°C selon le cas sur la figure 1 est d'autant plus élevée que le solide est moins divisé. On peut en conclure que la transformation étudiée est d'autant plus facile, dans les couches superficielles du solide,

les seules à renfermer le traceur, et en outre les perturbe d'autant plus que l'aire spécifique est plus faible. Il s'agit d'ailleurs vraisemblablement plus de la formation de défauts de structure, dislocations et autres, que de fissuration, car les aires spécifiques mesurées par la méthode B. E. T. sur des échantillons prélevés à diverses températures du domaine de transformation diffèrent au plus de 20 %. Peut-être enfin se trouve-t-on en présence d'un mécanisme complexe de transformations, dont l'importance relative diffèrerait pour les quatre textures étudiées. Des travaux sont en cours pour préciser ces aspects du phénomène.

Les services de Mme G. Dalmai-Imelik et M. A. Renouprez à l'Institut de Recherches sur la Catalyse ont effectué respectivement les diagrammes de diffraction des électrons et des rayons X.

(*) Séance du 1er avril 1970.

(1) Č. Jech, *Intern. J. Appl. Rad. Isot.*, 8, 1960, p. 179.

(2) P. Bussière, D. Fouqué, D. Weigel, B. Imelik et M. Prettre, *Solides finement divisés*, édité par Ehretsman, Documentation française, Paris, 1969, p. 151.

(3) D. Fouqué, P. Fouilloux, P. Bussière, D. Weigel et M. Prettre, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1088.

(4) J. Rousseau, M. V. Mathieu et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2608; P. Fouilloux, P. Bussière et B. Imelik, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3682.

(5) Č. Jech et R. Kelly, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, no 9, 1969, p. 259.

(6) Č. Jech et R. Kelly, *J. Nucl. Mater.* (sous presse).

(7) Hj. Matzke, *Canad. J. Phys.*, 46, 1968, p. 621.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône*
et *Institut de Chimie physique*
de l'Académie des Sciences Tchécoslovaque,
Măchova 7, *Prague,* 2.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétique et magnétooptique de quelques composés d'addition* (1, 1) *des trichloromonoalcoxytitane* $TiCl_3OR$ *avec des esters aliphatiques.* Note (*) de M. **Mario Basso-Bert** et Mme **Danièle Gervais**, transmise par M. Fernand Gallais.

Les incréments magnétique $\Delta\chi$ et magnétooptique $\Delta\rho$ qui apparaissent lors de l'édification de complexes de Lewis (1, 1) de quelques trichloromonoalcoxytitane $TiCl_3OR$ avec des esters sont comparés avec les incréments antérieurement déterminés pour les complexes (1, 1) de ces mêmes esters avec $TiCl_4$.

Dans le cadre de l'étude de la liaison donneur-accepteur titane-oxygène que nous avons entreprise au laboratoire, après avoir examiné le comportement magnétique et magnétooptique des composés d'addition (1, 1) que donne $TiCl_4$ avec différents esters aliphatiques [(1), (2)], il nous a paru intéressant de modifier la nature de l'environnement de l'atome de titane au sein de l'acide de Lewis. Pour cela, nous avons fait réagir ces mêmes esters aliphatiques (les acétates d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle) avec les trichloromonoalcoxytitane $TiCl_3OR$ (où R est le radical éthyle, propyle, isopropyle ou butyle).

Mesures cryoscopiques. — Les composés d'addition (1, 1) ainsi obtenus étudiés par cryoscopie de solutions benzéniques (dont la concentration était comprise entre 4 et 15,5 g de soluté pour 100 g de solvant) font apparaître un degré d'association n compris entre 1,3 et 1,7 (tableau I).

Tableau I.

N°	Composés.	M_{calc}.	M_{exp}.	n.	M_{litt}.
I.	$TiCl_3OC_2H_5$, $CH_3COOC_2H_5$	287	500	1,7	410 (3)
II.	$TiCl_3OC_2H_5$, $CH_3COOC_3H_7$	301	500	1,6	–
III.	$TiCl_3OC_3H_7$, $CH_3COOC_2H_5$	301	520	1,7	–
IV.	$TiCl_3OCH(CH_3)_2$, $CH_3COOC_2H_5$	301	390	1,3	–
V.	$TiCl_3OC_3H_7$, $CH_3COOC_4H_9$	329	530	1,6	–
VI.	$TiCl_3OC_4H_9$, $CH_3COOC_3H_7$	329	465	1,4	–
VII.	$TiCl_3OC_4H_9$, $CH_3COOC_4H_9$	343	470	1,4	–

Susceptibilités magnétiques. — Les valeurs des susceptibilités molaires χ_M obtenues, exprimées en u.é.m. C.G.S. sont rassemblées dans le tableau II où elles sont rapprochées de celles de la base χ_B (4) et de l'acide de Lewis χ_A (5) correspondant à chaque composé.

A partir de ces données, on peut calculer l'incrément de susceptibilité magnétique $\Delta\chi$ qui accompagne l'édification de la liaison donneur-accepteur Ti.O en utilisant la relation :

$$\Delta\chi = \chi_M - (\chi_A + \chi_B).$$

La formation du complexe de coordination s'accompagne toujours, on le voit, d'une faible accentuation du diamagnétisme, dont l'ordre de grandeur est environ de 5 %.

TABLEAU II.

N°	Composés.		$10^6 \chi_M$.	$10^6 \chi_A$.	$10^6 \chi_B$.	$10^6 \Delta\chi$.
I.	$TiCl_3OC_2H_5$, $CH_3COOC_2H_5$........	Solide	—123	—62	—54,2	— 7
II.	$TiCl_3OC_2H_5$, $CH_3COOC_3H_7$........	Liquide	—132	—62	—66	— 4
III.	$TiCl_3OC_3H_7$, $CH_3COOC_2H_5$........	Solide	—128	—71	—54,2	— 3
V.	$TiCl_3OC_3H_7$, $CH_3COOC_4H_9$........	Liquide	—156	—71	—75,5	—10
VI.	$TiCl_3OC_4H_9$, $CH_3COOC_3H_7$........	»	—158	—81	—66	—11
VII.	$TiCl_3OC_4H_9$, $CH_3COOC_4H_9$........	»	—167	—81	—75,5	—10

Valeur moyenne : $\Delta\chi = -7$.

ROTATIONS MAGNÉTIQUES. — Les mesures ont été effectuées en opérant sur des solutions benzéniques (de concentration comprise entre 12 et 40 g de soluté pour 100 ml de solution) ou, lorsque cela était possible, à l'état pur, à la température de 20°C et pour la longueur d'onde $\lambda = 578$ nm.

Les rotations magnétiques moléculaires ρ_M exprimées en microradians sont rassemblées dans le tableau III et rapprochées, comme dans le cas du magnétisme, de celles des bases ρ_B ([6]) et des acides de Lewis ρ_A ([5]). Ici à nouveau l'incrément magnétooptique $\Delta\rho$ caractéristique de l'édification de la liaison de coordination est égal à

$$\Delta\rho = \rho_M - (\rho_A + \rho_B).$$

Il correspond à une forte dépréciation de la rotation.

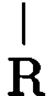
TABLEAU III.

N°	Composés.	ρ_M.	ρ_A.	ρ_B.	$\Delta\rho$.
I.	$TiCl_3OC_2H_5$, $CH_3COOC_2H_5$..............	—410	—154	+319	—575
III.	$TiCl_3OC_3H_7$, $CH_3COOC_2H_5$..............	—360	—120	+319	—559
IV.	$TiCl_3OCH(CH_3)_2$, $CH_3COOC_2H_5$.........	—320	—114	+319	—525
VIII.	$TiCl_3OCH(CH_3)_2$, $CH_3COOCH(CH_3)_2$....	—240	—114	+399	—525
V.	$TiCl_3OC_3H_7$, $CH_3COOC_4H_9$..............	—240	—120	+464	—584
VI.	$TiCl_3OC_4H_9$, $CH_3COOC_3H_7$..............	—170	— 43	+391	—518
VII.	$TiCl_3OC_4H_9$, $CH_3COOC_4H_9$..............	— 50	— 43	+464	—471

Valeur moyenne : $\Delta\rho = -540$.

DISCUSSION. — L édification de la liaison de coordination Ti.O dans les composés $TiCl_3OR$, CH_3CO_2R' s'accompagne d'un incrément de susceptibilité magnétique comparable à celui obtenu pour les complexes de Lewis $TiCl_4$, RCO_2R' et d'une dépréciation d'Effet Faraday importante ($\Delta\rho = -540$), mais bien moins élevée que dans le cas où l'acide de Lewis est $TiCl_4$ ([1]) ($\Delta\rho = -1430$).

Avant de chercher à interpréter cette constatation il faut tout d'abord se demander si elle n'est pas faussée par le fait que les molécules $TiCl_3OR$, CH_3CO_2R' sont, nous l'avons vu, parfois assez fortement associées, alors que les molécules $TiCl_4$, RCO_2R' sont monomères. L'examen du tableau III permet sans doute d'écarter cette difficulté, dans la mesure où l'incrément $\Delta\rho$ n'évolue pas systématiquement en fonction du degré d'association. De plus, les ponts Ti—O → Ti qui sont certainement responsables de la



R

dimérisation ([7]) doivent avoir une influence assez faible en effet Faraday si nous en jugeons par les observations faites pour les orthotitanates associés ([8]).

Quels peuvent être alors les facteurs qui font que $\Delta\rho$ est plus faible pour les complexes des chloroalcoxytitane qu'il ne l'est pour ceux de $TiCl_4$?

L'un d'entre eux pourrait être que l'abaissement de symétrie de l'environnement de l'atome accepteur est plus important dans le cas où l'acide de Lewis est $TiCl_4$ (groupe T_d) que lorsqu'il s'agit de $TiCl_3OR$ (groupe C_{3v}).

Un facteur plus important pourrait être représenté par une différence dans le transfert Δq de charge σ accompagnant dans les deux cas la formation de la liaison de coordination. Mais ce transfert, calculé par la méthode de Gallais, de Loth et Labarre ([9]) ayant les valeurs suivantes ;

$$\Delta q(\text{Ti} \leftarrow \text{O}) \text{ dans } TiCl_4, RCO_2R' = 0,35_6,$$
$$\Delta q(\text{Ti} \leftarrow \text{O}) \text{ dans } TiCl_3OR, CH_3CO_2R' = 0,36_1,$$

ne subit pas une modification telle qu'elle puisse entraîner entre les $\Delta\rho$ correspondants une différence aussi élevée que celle que nous avons constatée. Et d'ailleurs ces transferts de charge σ ne suffisent pas à décrire les phénomènes lorsque les molécules qui jouent le rôle d'accepteur dans la coordination peuvent avoir un certain caractère de multiplicité, par recouvrement des doublets $3p$ des atomes de chlore avec les orbitale $3d$ et $4p$ vacantes et de symétrie compatible de l'atome de titane [([10]), ([11])].

Il se peut par contre, en définitive, que ce caractère des liaisons Ti.Cl soit à l'origine des observations que nous avons faites. Puisqu'en effet la liaison de coordination titane-oxygène apparaît comme étant assez semblable dans nos deux groupes de composés d'addition, il est probable que la différence observée dans l'ordre de grandeur de $\Delta\rho$ traduit celle qui existe entre l'état des liaisons Ti.Cl dans les molécules $TiCl_4$ et $TiCl_3OR$ libres et même peut-être dans leurs complexes de coordination.

Préparation et caractérisation. — A notre connaissance seuls les composés I, IV, et VII avaient été préparés antérieurement à cette étude soit par Bradley ([3]) par alcoolyse ménagée de $TiCl_4$, RCO_2R', soit par Deluzarche ([12]) par action de CH_3COCl sur $Ti(OR)_4$. Après avoir essayé ces méthodes nous avons préféré opérer par addition de l'ester sur une

TABLEAU IV.

N°	Composés.	d_4^t.	n_D^t.
I.	$TiCl_3OC_2H_5$, $CH_3COOC_2H_5$.........	d_4^{20} 1,355	n_D^{20} 1,560
II.	$TiCl_3OC_2H_5$, $CH_3COOC_3H_7$.........	d_4^{20} 1,385	n_D^{20} 1,574
III.	$TiCl_3OC_3H_7$, $CH_3COOC_2H_5$.........	d_4^{20} 1,319	n_D^{20} 1,552
V.	$TiCl_3OC_3H_7$, $CH_3COOC_4H_9$.........	d_4^{20} 1,301	n_D^{20} 1,555
VI.	$TiCl_3OC_4H_9$, $CH_3COOC_3H_7$.........	d_4^{20} 1,275	n_D^{20} 1,544
VII.	$TiCl_3OC_4H_9$, $CH_3COOC_4H_9$.........	d_4^{20} 1,243	n_D^{20} 1,539

solution de $TiCl_3OR$ dans CCl_4 en milieu rigoureusement anhydre et à basse température (— 10°C).

Les constantes physiques des produits ainsi obtenus sont rassemblées dans le tableau IV.

L'analyse qui a porté sur le titane, le chlore, le carbone et l'hydrogène a conduit à des résultats dont l'écart avec les valeurs théoriques ne dépasse pas 1 %.

Travail effectué dans le cadre de la R. C. P. n° 47 du C. N. R. S.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) D. GERVAIS, M. BASSO-BERT, J. F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1183.

(2) D. GERVAIS, M. BASSO-BERT, R. CHOUKROUN, J. F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 257.

(3) D. C. BRADLEY, D. C. HANCOCK et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2773.

(4) G. FOËX, *Tables de constantes et données numériques, 7. Diamagnétisme et paramagnétisme*, Masson et Cie, Paris, 1957.

(5) R. CHOUKROUN et D. GERVAIS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1233.

(6) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.

(7) R. L. MARTIN et G. WINTER, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2947.

(8) D. GERVAIS, R. CHOUKROUN, J. F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 649.

(9) F. GALLAIS, PH. DE LOTH et J. F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 413.

(10) C. J. BALLHAUSEN et H. B. GRAY, *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, 1964.

(11) C. DIJKGRAAF, *Spectrochimica Acta*, 21, 1965, p. 1419.

(12) A. DELUZARCHE, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 661.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, rue des Trente-Six-Ponts,
31-Toulouse, Haute - Garonne.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude quantitative des spectres obtenus par action de l'azote activé sur les composés de l'oxygène, du soufre et du sélénium.* Note (*) de M. **Basile Petropoulos**, Mlle **Odile Dessaux** et M. **Pierre Goudmand**, présentée par M. Paul Laffitte.

A l'aide des facteurs de Franck-Condon pour les transisions $B^2\Pi - X^2\Pi$ de NS et $5/2 - X^2\Pi_{3/2}$ de NSe, les populations relatives aux niveaux supérieurs sont calculées.

L'action de l'azote activé sur Cl_2S et Cl_4Se [1] permet l'observation des radicaux NS et NSe qui ont des configurations électroniques fondamentales semblables [[1] [3]] à NO. D'autre part, l'action de l'azote activé sur les composés des atomes du groupe 6 B (O, S, Se), ou le passage d'un mélange azote-vapeur (O, S, Se) à travers une décharge permet l'étude quantitative des spectres de NO, NS, NSe et la détermination de la population relative et des forces d'oscillateur relative [[1], [4]]. Le mécanisme de la réaction de l'azote sur le soufre dans les deux conditions d'excitation ci-dessus, peut ne pas être le même. Par suite, la distribution de la population des niveaux de vibration de l'état électronique supérieur est également différente dans les deux cas. Les facteurs de Franck-Condon (v', v'') ont été calculés pour le système $B^2\Pi - X^2\Pi$ de NO, par R. W. Nicholls [4], par Nguyen Trong Ba [4] et par D. J. Flinn et P. C. Jain [3] qui ont utilisé la méthode R.K.R. (tableau I). En ce qui concerne la transition $B^2\Pi - X^2\Pi$ de NS nous avons calculé à l'aide des facteurs de Franck-Condon [2] (tableau I) la population relative au niveau supérieur (tableau II). Nous avons aussi calculé le moment dipolaire électronique en fonction des centroïdes qui est représenté par la formule analytique suivante $Re(r) = (1 + 0{,}72 \langle r \rangle - 0{,}39 \langle r^2 \rangle)$. La distribution de population sur les niveaux de vibration est conforme à la loi de Boltzmann. A l'aide des valeurs de $G(v')$ mesurées [[1], [5], [9], [8]], nous avons construit le diagramme représentant la variation de $\log N(v')$ d'après les valeurs du tableau II, en fonction de $G(v')$. On constate que les points obtenus s'alignent très sensiblement sur une droite dont la pente indique une température de $1\,900 \pm 100$°K. D'autre part, nous avons étudié expérimentalement le spectre NSe entre 3 600 et 5 600 Å. Les longueurs d'onde des nouvelles bandes ont été classées en trois systèmes différents [[3], [6], [1]]. Nous avons mesuré les intensités relatives des bandes par spectrophotométrie, en utilisant le même mode opératoire que précédemment [2] (tableau III). Si on suppose que le moment de transition est constant [4] on peut calculer la population relative à partir des intensités $I(v')$ relatives, en utilisant la méthode R. K. R. [[1], [2]] qui donne des résultats corrects

TABLEAU I.

Facteurs de Franck-Condon pour la transition $B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ *de* (NO, NS*, NSe**).

v' v''....	0.	1.	2.	3.	4.
	0,000	0,000	0,001	0,005	0,017
0........	0,0001**	0,0001**	0,0004**	0,001533**	–
	0,008*	0,035*	0,081*	0,129*	0,16*
	0,000	0,001	0,006	0,0124	0,051
1........	0,0003**	0,00133**	0,0049**	0,0127**	–
	0,043*	0,118*	0,150*	0,107*	0,036*
	0,000	0,004	0,018	0,048	0,085
2........	0,00134**	0,0076**	0,0225**	0,04482**	–
	0,112*	0,159*	0,069*	0,0009*	0,031*
	0,001	0,009	0,038	0,076	0,084
3........	0,006083**	0,0269**	0,05894**	0,08344**	–
	0,185*	0,094*	0,000*	0,062*	0,077*
	0,003	0,017	0,054	0,076	0,043
4........	0,01953**	0,06308**	0,0943**	0,08058**	–
	0,217*	0,093*	0,065*	0,074*	0,002*
	0,005	0,032	0,069	0,057	0,006
5........	0,04732**	0,1027**	0,08854**	0,02785**	–
	0,191*	0,021*	0,100*	0,002*	0,060*
	0,011	0,044	0,077	0,032	0,001
6........	0,08976**	0,1145**	0,03678**	0,0007**	–
	0,130*	0,106*	0,0321*	0,043*	0,006*
	0,017	0,059	0,053	0,007	0,024
7........	0,137**	0,0796**	0,0002**	0,04035**	–
	0,0701*	0,162*	0,038*	0,088*	0,000*
	0,022	0,058	0,036	0,659	0,034
8........	0,171**	0,0232**	0,028**	0,066**	–
	0,030*	0,145*	0,076*	0,028*	0,051*
	0,029	0,06	0,019	0,14	0,042
9........	0,177**	0,0006**	0,077**	0,024**	–
	0,010*	0,0899*	0,148*	0,0006*	0,076*

pour les niveaux supérieurs [(1), (6), (11)]. Nous avons déterminé la température de vibration T = 2 100°K, pour la transition observée. Dans le tableau I : nous avons comparé les facteurs de Franck-Condon pour la transition $X^2\Pi \leftarrow B^2\Pi$ pour NO et NS et nous avons remarqué une parabole de Condon semblable pour NSe et NO et modifiée pour NS. Remarquons que les intensités non observées pour NS et NSe (0, 0), (0, 1), (0, 2) peuvent être calculées non seulement à partir des facteurs de Franck-Condon mais aussi à partir de la formule semi-empirique (7) :

$$\frac{I(0,0)}{\sum_{v'} I(v',0)} = \frac{\sqrt{\omega'_e \omega''_e}}{\frac{1}{2}(\omega'_e + \omega''_e)}$$

qui permet également de prévoir la variation des intensités en fonction des constantes spectroscopiques. Nous avons pu ainsi non seulement

TABLEAU II.

Population relative de $B^2\Pi$ *de la transition* $X^2\Pi \leftarrow B^2\Pi$ *de* NS.

	$v''=1$.	$v''=2$.	$v''=3$.	$v''=4$.	$v''=5$.	$v''=6$.	$v''=7$.	$v''=8$.	$v''=9$.
$v'=0$....	–	1,2	0,90	1,2	1,0	1,3	1,25	1,3	–
$v'=1$....	–	1,3	1,4	–	–	1,1	0,21	0,79	1,5
$v'=2$....	0,39	0,75	–	–	–	0,78	0,77	0,4	0,46

TABLEAU III.

Intensités ($v''=3$) *mesurées pour les transitions de* NSe :
(a) (3/2) — $X^2\Pi$ (6); (b) (5/2) — $X^2\Pi$ (6).

	$v''+1$.		$v''+2$.		$v''+3$.		$v''+4$.		$v''+5$.		$v''+6$.		$v''+7$.	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
$v'=0$.......	40	7	55	100	55	50	70	17	40	–	29	12	6	9
$v'=1$.......	47	50	71	40	80	16	14	–	29	9	17	6	–	–

confirmer le classement vibrationnel proposé et classer les intensités des bandes observées à partir des intensités (1) calculées, mais nous avons également déterminé les constantes spectroscopiques qui sont en bon accord avec celles qui ont été mesurées dernièrement [(11), (12), (15)] :

NSe.	$X^2\Pi$	(3/2) $\omega_e = 956,26$	(3/2) $\omega_e x_e = 5,83$	$\alpha_e = 4.10^{-3}$
		(1/2) $\omega_e = 957,37$	(1/2) $\omega_e x_e = 5,72 \pm 0,10$	$r_e = 1,61 \pm 0,04$ $\beta_e = 0,518 \pm 0,001$
	$B^2\Pi$ (11) ou 3/2 (6)	$\omega_e = 620 \pm 5$	$\omega_e x_e = 3,7 \pm 3.10^{-1}$	$r_e = 1,90 \pm 0,06$

En conclusion, le mécanisme de la réaction de l'azote sur les composés de l'oxygène, soufre, sélénium et tellure (12) peut être différent suivant les conditions d'excitation et de formation du radical NX (X = O, S, Se). Ce dernier pourrait être dû :

1° A la transformation de l'énergie vibrationnelle de N_2 en énergie électronique de NX (X = O, S, Se) qui entraîne l'émission de systèmes de bandes de NX (6).

2° A la préassociation de N et (O, S, Se) (3) ou à la réassociation après destruction du radical NX (X = O, S, Se, Te) [(1), (10)].

3° Dans le cas du tellure les conditions d'excitation du radical NTe sont différentes et il n'apparaît pas dans les chimiluminescences où sont caractérisés les autres radicaux NX (13). Remarquons enfin que la population des niveaux de vibration de l'état supérieur ($B^2\Pi$) de NS a été étudiée (tableau III) en fonction des conditions d'excitation, ce qui nous

permettra de faire une étude plus détaillée du mécanisme de l'action de l'azote activé [14].

(*) Séance du 23 mars 1970.

[1] P. GOUDMAND, *Thèses*, Paris, 1965; O. DESSAUX, *Thèses*, Paris, 1968, A. O. 2829; B. PETROPOULOS, *Thèse*, Paris (à paraître).

[2] B. PETROPOULOS, O. DESSAUX, D. CHAFFIOL et P. GOUDMAND, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 355.

[3] D. C. JAIN et R. C. SAHNI, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 3169; D. J. FLINN et R. J. SPLINDER, *J. Quant. Rad. Spect.*, 4, 1964, p. 273.

[4] NGUYEN TRONG BA, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1967; E. I. ANTROPOV, *Phys. Inst.*, 35, N. Y. Cons. Russ., 1968 (Tables des Facteurs de F. C. de NO).

[5] G. PANNETIER, O. DESSAUX, I. ARDITI et P. GOUDMAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 313; P. GOUDMAND et O. DESSAUX, *J. Chim. Phys.*, 63, 1967, p. 135; J. J. SMITH et B. MEYER, *J. Mol. Spec.*, 14, 1964, p. 160; N. A. NARASIMHAM et T. K. SRIKAMESWARAN, *Nature*, 197, 1963, p. 370.

[6] O. DESSAUX et P. GOUDMAND, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1198.

[7] G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nost. Co., New York, 1963.

[8] N. A. NARASIMHAM et T. K. B. SUBRAMANIAN, *J. Mol. Spectry.*, 29, 1969, p. 294.

[9] B. VIDAL, O. DESSAUX, J. P. MARTEEL et P. GOUDMAND, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2140.

[10] R. JOECKLE et M. PEYRON, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2133.

[11] B. PASCAT, D. DAUMONT, A. JENOUVRIER et H. GUENEBAUT : (*a*) *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1309; (*b*) *Ibid.*, 270, série C, 1970, p. 20.

[12] M. P. BASSEZ, B. VIDAL, O. DESSAUX et P. GOUDMAND, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 377.

[13] B. VIDAL, M. P. BASSEZ et P. GOUDMAND, *Chem. Phys. Let.*, 1970 (sous presse).

[14] J. A. S. BETT et C. A. WINKLER, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2501.

[15] K. V. SUBRAMANIAN et D. R. RAO, *Chem. Phys. Let.*, 4, 1970, p. 653.

(B. P. : *Département de Recherches physiques,*
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e;
P. G. et O. D. :
Laboratoire de Physicochimie
des Molécules excitées et Radicaux libres,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE QUANTIQUE. — *Densité de probabilité biélectronique et réactivité chimique dans les premiers états excités.* Note (*) de M. **Raymond Constanciel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On met en évidence le rôle de la densité de probabilité de paires électroniques dans l'étude de la réactivité chimique des premiers états excités des molécules conjuguées.

Dans un travail récent ([1]) concernant l'étude des pK dans les états fondamentaux et excités des molécules de β-naphtol et de β-naphtylamine, J. Bertrán, O. Chalvet et R. Daudel constatent que la considération des charges permet de rendre compte des différences de comportement entre l'état fondamental et les états excités, mais ne permet pas d'expliquer les différences entre états excités singulet et triplet. En revanche, des considérations énergétiques basées sur l'utilisation du diagramme de Förster conduisent à des résultats en accord avec l'expérience.

A la lumière de ces travaux, il apparaît que les diagrammes moléculaires donnent une image incomplète des états électroniques excités et qu'un progrès dans l'étude de la réactivité chimique de ces états nécessite l'introduction de nouvelles grandeurs qui les caractérisent.

Il est facile de justifier cette affirmation si l'on remarque que, pour une molécule donnée, le diagramme moléculaire est la réunion des éléments de la matrice de densité de probabilité monoélectronique dans la base des orbitales atomiques π. Or on sait ([2]) qu'à l'approximation où l'on néglige les interactions relativistes l'énergie électronique π d'une molécule s'exprime en fonction non seulement de la matrice de densité monoélectronique P, mais aussi de la matrice de densité de probabilité de paires électroniques Q. On a en effet

$$E = \mathrm{Tr}(PH^c) + \frac{1}{2}\mathrm{Tr}(Q\Gamma), \qquad (1)$$

où H^c est la matrice de l'hamiltonien de cœur et Γ la matrice des intégrales de répulsion coulombiennes $\gamma_{\mu\nu}$.

Il est naturel de penser que c'est précisément la matrice Q qu'il conviendrait de considérer pour expliquer les différences entre états excités singulet et triplet. et l'intérêt de cette attitude apparaît manifestement dans le cadre de la méthode du champ autocohérent sans interaction de configurations. On constate que la matrice de densité monoélectronique P de l'état fondamental est différente des matrices de densité monoélectronique P^* des états singulet ou triplet qui, elles, sont égales : par contre, les matrices de densité biélectronique Q^S et Q^T relatives aux premiers états excités

sont différentes. Dans le cas de l'éthylène un calcul numérique simple donne

$$P = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix}, \qquad P^* = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix};$$

$$Q^S = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \qquad Q^T = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

De l'examen des matrices Q^S et Q^T on conclut que la probabilité de présence de deux électrons sur un même sommet est maximale lorsque la molécule est dans l'état excité singulet, nulle lorsqu'elle est dans l'état excité triplet ([3]). Ces variations de la matrice de densité de paires électroniques se traduisent par une différence de stabilité entre les états excités singulet et triplet, la variation d'énergie étant donnée par

(2) $$\Delta E = \frac{1}{2} \operatorname{Tr}(Q^S - Q^T) \Gamma.$$

Si l'on considère les états excités issus de la configuration obtenue en promouvant un électron de la dernière orbitale occupée n à la première orbitale virtuelle $n+1$, on peut écrire

(3) $$\Delta E = \frac{1}{2} \operatorname{Tr}(D^{+2} - D^{-2}) \Gamma = 2 K_{n, n+1},$$

où les matrices $D^{\pm}$ sont définies par

(4) $$D^{\pm}_{\mu\nu} = C_{n+1\mu} C_{n+1\nu} \pm C_{n\mu} C_{n\nu} \quad \text{et} \quad (D^{\pm 2})_{\mu\nu} = (D^{\pm}_{\mu\nu})^2.$$

De la comparaison entre les formules (2) et (3) on déduit l'identité

(5) $$Q^S - Q^T = D^{+2} - D^{-2}.$$

Cette relation montre que l'on peut raisonnablement s'attendre à ce que l'intégrale d'échange dépende non seulement de la densité de probabilité monoélectronique D^+ sur les orbitales moléculaires n et $n+1$, comme l'ont montré J. Bertrán, O. Chalvet et R. Daudel ([1]) mais aussi de D^- et que les variations de ces matrices sous l'influence d'une perturbation reflètent les variations relatives des densités de paires électroniques Q^S et Q^T dans les premiers états excités.

Les considérations que nous venons de développer gardent toute leur valeur dans le cadre de la méthode des interactions de configurations. Les résultats de calculs ([1]) montrent en effet que les matrices P^* sont sensiblement égales dans les états excités singulet ou triplet (rigoureusement égales dans le cas des hydrocarbures alternants).

(*) Séance du 23 mars 1970.

([1]) J. Bertrán, O. Chalvet et R. Daudel, *Theor. Chim. Acta*, 14, 1969, p. 1-16.
([2]) P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1474.
([3]) J. W. Linnett, *Electronic Structure of molecules*, Methuen, London, 1964.

(*Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,*
23, *rue du Maroc,* 75-*Paris,* 19e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution et la morphologie de la pellicule d'oxydation du fer dans l'anhydride carbonique aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Jean Païdassi** et **Marcel Hoogewys**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans l'intervalle 400-570°C, la pellicule est constituée exclusivement de magnétite, alors qu'entre 570 et 1 150°C elle est formée de protoxyde de fer éventuellement surmonté de magnétite. Parmi les particularités morphologiques des pellicules que nous avons précisées, citons : les processus de germination de ces oxydes, les caractères des divers interfaces, le phénomène de précipitation de la magnétite dans la phase protoxyde de fer.

L'oxydation du fer dans l'anhydride carbonique a déjà fait l'objet de plusieurs travaux, dont les principaux sont ceux de Bastien et Colombié ([1]), Arkharov ([2]), Schmahl et Baumann ([3]), Smeltzer ([4]), Loriers et coll. ([5]), ainsi que tout récemment Price et Gerrish ([6]). Cependant, le fait que des divergences appréciables subsistent entre les résultats obtenus par ces différents auteurs nous a incité à consacrer à cette réaction une étude systématique dans un intervalle de température plus étendu, soit 400-1150°C, en mettant en œuvre un gaz très pur sous la pression atmosphérique et trois qualités de fer, dont une de zone fondue. Dans la présente Note, nous nous proposons d'exposer principalement nos résultats d'ordre morphologique. Les échantillons, constitués par des plaquettes de 0,3 à 2 mm d'épaisseur en fer Armco (Fe = 99,63%), fer Johnson-Matthey (Fe = 99,90%) ou fer de zone fondue (Fe = 99,95%) ([7]), étaient soumis à une préparation soignée qui comportait successivement un polissage mécanique jusqu'à la pâte de diamant 6 μ, un lavage dans des bains de toluène et d'alcool, et un recuit sous un vide inférieur à 10^{-6} Torr à 880°C durant 3 h. Les expériences d'oxydation ont été effectuées dans une thermobalance « Ugine-Eyraud » du type B 60, à enregistrement continu, et sensible au 1/10 de milligramme; l'anhydride carbonique ($O_2 \leqq 2.10^{-6}$; $H_2O \leqq 5.10^{-6}$ en volume) y circulait avec un débit constant de 6 l/h. La nature des oxydes, déterminée systématiquement par diffraction de rayons X, était confirmée par l'examen des échantillons au microscope optique.

D'après Chaudron ([8]), le protoxyde de fer n'est stable qu'au-dessus de 570°C. Par ailleurs, la thermochimie montre que la réaction :



$$(1)\qquad 2Fe_3O_4 + CO_2 \rightleftharpoons 3Fe_2O_3 + CO$$

est impossible dans tout l'intervalle considéré. C'est ce qui explique que :

a. entre 400 et 570°C la pellicule est constituée exclusivement de magnétite, formée très vraisemblablement suivant la réaction :



$$(2)\qquad 3Fe + 4CO_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4CO;$$

b. dans l'intervalle 570-1150°C, les examens micrographique et radiocristallographique ne permettent de déceler que la présence du protoxyde de fer éventuellement surmonté de magnétite, oxydes formés successivement par les réactions principales :



(3) $$Fe + CO_2 \rightleftharpoons FeO + CO$$

et



(4) $$3FeO + CO_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4 + CO.$$

Dans ce dernier intervalle, c'est la couche de protoxyde qui s'édifie seule au début de la réaction, la magnétite n'apparaissant à la surface de la pellicule, par un phénomène spectaculaire de germination et croissance, qu'après que l'épaisseur de la couche de protoxyde de fer ait atteint une valeur critique e_c qui augmente de 10 à 150 μ lorsque la température s'élève de 600 à 1000°C. (On doit s'attendre alors à ce que la couche de protoxyde de fer soit beaucoup plus épaisse que celle de magnétite, ce que l'on observe effectivement.) Par ailleurs, l'analyse chimique des échantillons oxydés a permis de révéler qu'ils avaient tendance à s'appauvrir en carbone, sauf à 600°C où leur teneur en cet élément s'élevait à 350.10^{-6} (la teneur initiale en carbone du fer Johnson-Matthey utilisé était voisine de 100.10^{-6}). Cela semble justifier la validité de l'équation (2) pour l'intervalle 400-570°C, ainsi que des équations (3) et (4) au-dessus de 570°C, que nous venons de proposer; en effet le carbone, compte tenu de ces faible variations de teneur, ne doit intervenir que très peu dans la réaction globale. L'étude morphologique des pellicules d'oxydation a abouti aux constatations suivantes :

1° Quelles que soient les conditions de l'essai et la qualité de fer mise en œuvre, la pellicule est adhérente au support métallique, sauf pour le fer Armco oxydé au-dessus de 900°C, auquel cas la pellicule tend à se décoller partiellement du substratum à la température considérée.

Explication des planches.

Fig. 1. — Coupe d'une pellicule obtenue par réaction du fer pur avec l'anhydride carbonique à 500°C pendant 303 h. Anisotropie de croissance de cette pellicule. (G × 400.)

Fig. 2. — Surface d'une pellicule obtenue par réaction du fer de zone fondue avec l'anhydride carbonique à 500°C durant 625 h. (G × 400.)

Fig. 3. — Coupe d'une pellicule obtenue par oxydation superficielle du fer Armco dans l'anhydride carbonique à 500°C durant 625 h. (G × 600.)

Fig. 4. — Coupe d'une pellicule obtenue par oxydation du fer pur dans l'anhydride carbonique à 700°C durant 64 h. (G × 135.)

Fig. 5. — Surface d'une pellicule de protoxyde obtenue par oxydation du fer pur dans l'anhydride carbonique à 700°C durant 16 h. (G × 600.)

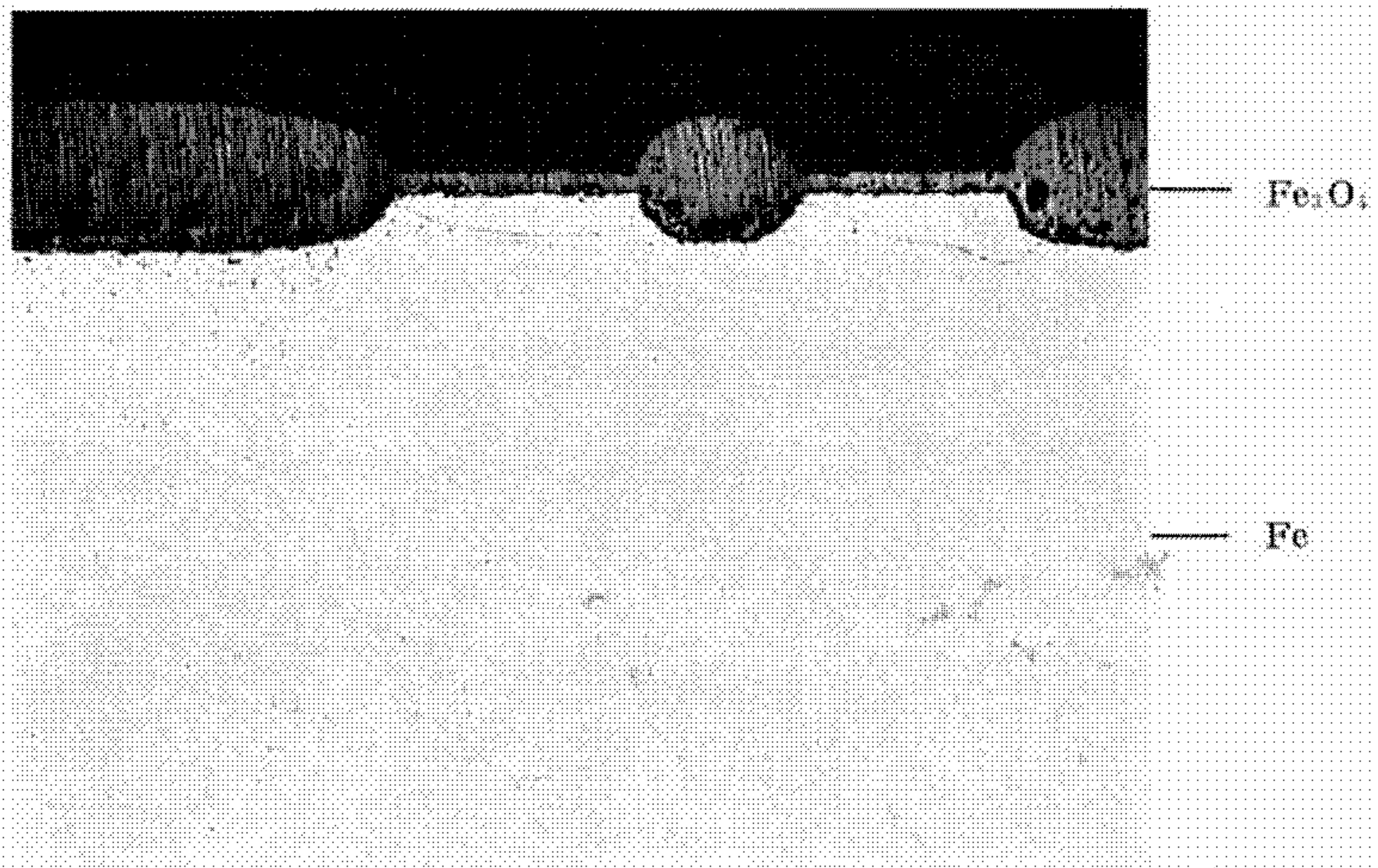


Fig. 1.



Fig. 2.

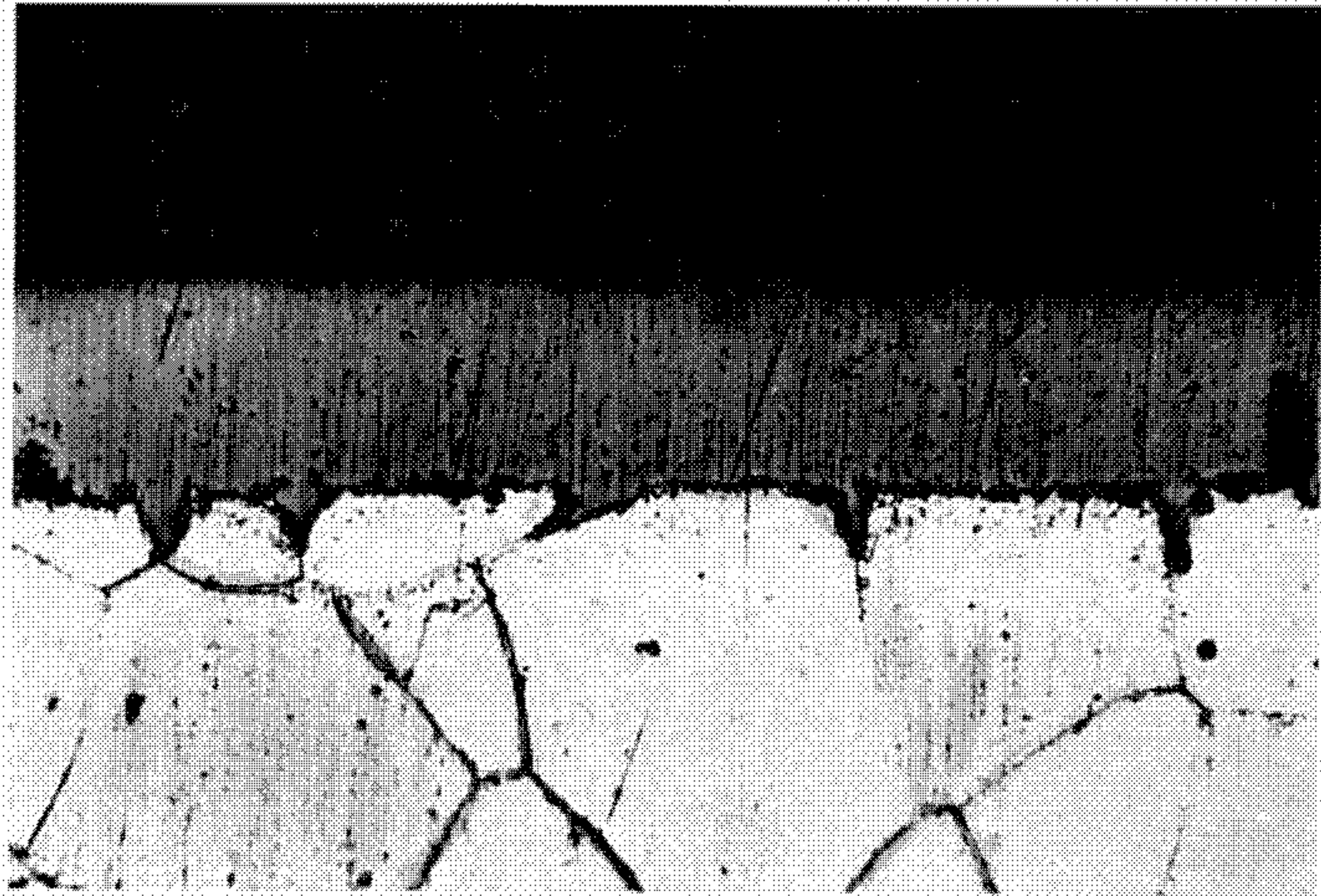


Fig. 3.

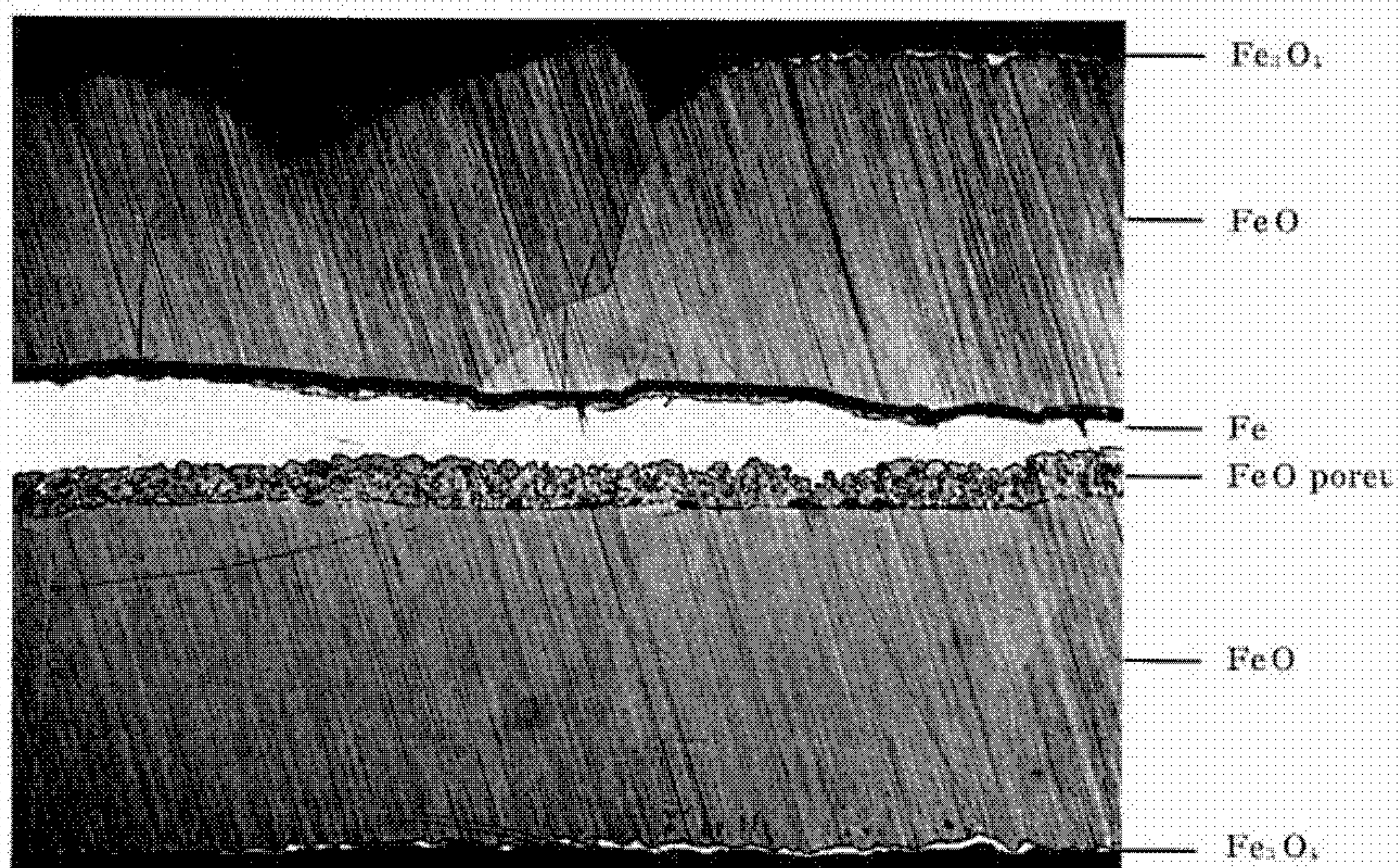


Fig. 4.



Fig. 5.

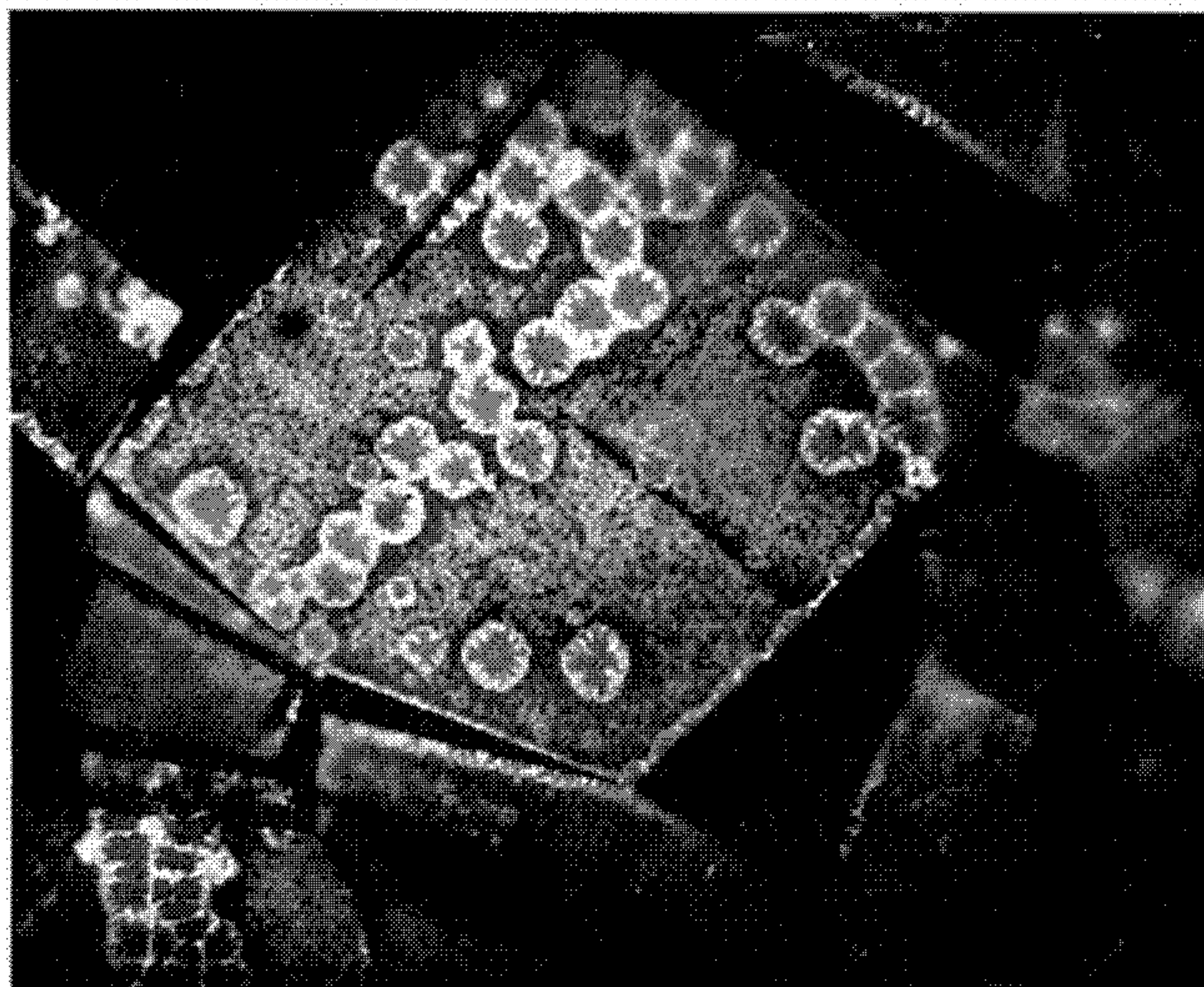


Fig. 6.

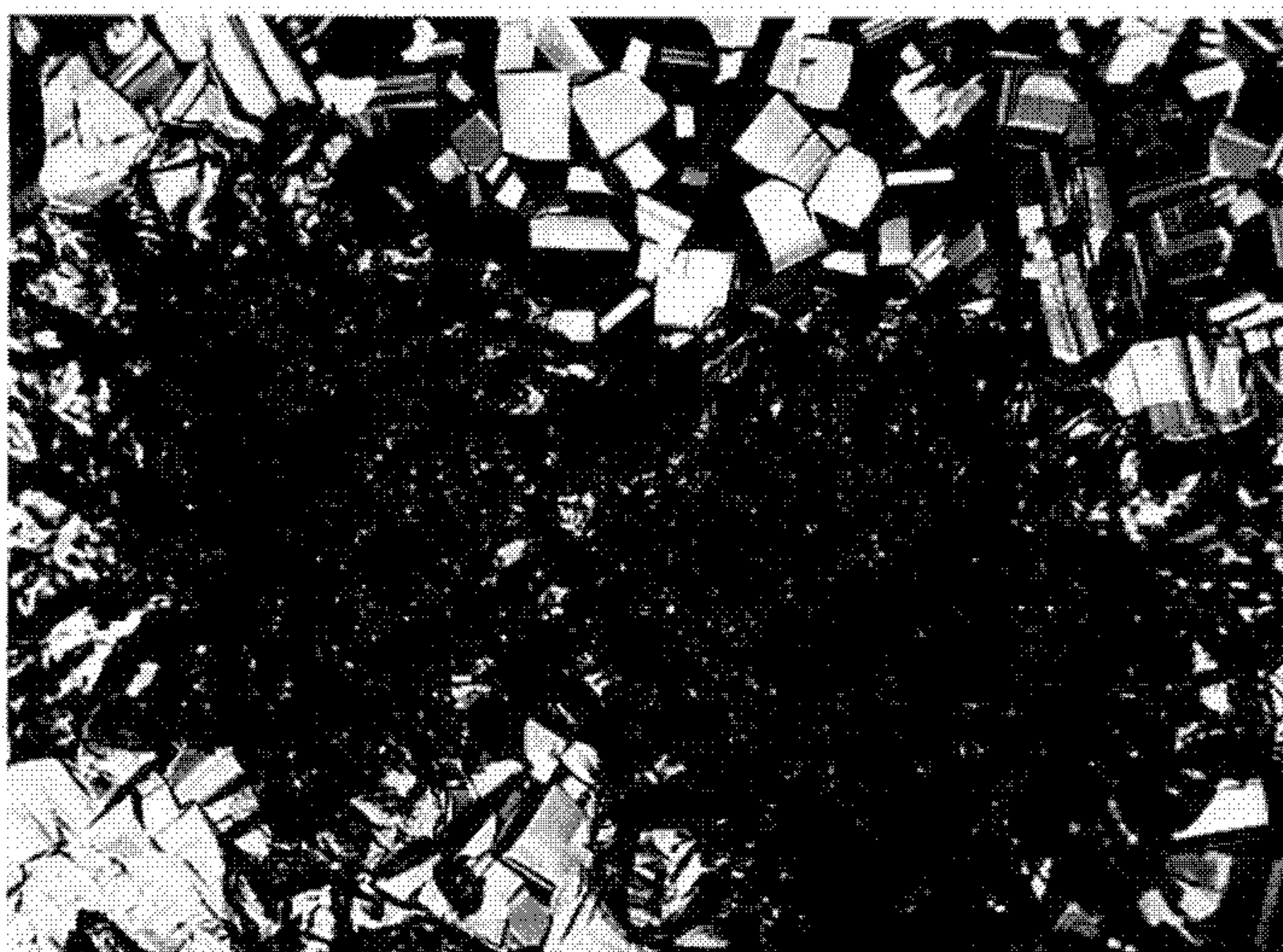


Fig. 7.

Fig. 6. — Aspect de la surface d'une pellicule formée par oxydation du fer pur dans l'anhydride carbonique à 650°C durant 20 h. Formation de germes superficiels de magnétite sur les cristaux de protoxyde de fer sous-jacents. (G × 725.)

Fig. 7. — Aspect de la surface d'une pellicule obtenue par oxydation du fer pur dans l'anhydride carbonique à 620°C pendant 40 h. Croissance d'îlots circulaires de magnétite superficielle (en sombre sur la micrographie) sur la couche de protoxyde de fer à cristallisation idiomorphe. (G × 400.)

2° Entre 400 et 570°C, les grains de fer de diverses orientations s'oxydent avec des vitesses différentes; c'est la raison pour laquelle les interfaces fer/oxyde et oxyde/anhydride carbonique présentent des marches, parfois de grande amplitude, à l'aplomb des joints de grains du métal (*fig.* 1). Par ailleurs, dans le cas du fer de zone fondue, des bourrelets d'oxyde se forment le long des joints de grains du fer (*fig.* 2). Cette anisotropie de la vitesse de croissance, très accentuée vers 500°C, diminue progressivement quand la température d'oxydation augmente, et cesse d'être décelable vers 650°C. De plus, dans le cas du fer Armco, du fait dè son taux en impuretés déjà appréciable, on observe une oxydation intergranulaire préférentielle d'autant plus nette que la température est plus basse (*fig.* 3).

3° Au-dessus de 650°C, l'interface protoxyde de fer/anhydride carbonique reste tourmentée, mais présente cette fois un profil géométrique, par suite de la croissance idiomorphe des grains de cet oxyde. Ces caractères de l'interface, qui sont déjà bien visibles à 700°C (*fig.* 4), s'accentuent encore à mesure que la température s'élève.

Ajoutons que, dans ces conditions, les avancées internes de cette interface correspondent nettement aux joints de grains de la phase protoxyde de fer, ce qui ne fait que traduire une loi générale ([9]). Enfin, on observe souvent le phénomène de striation des faces planes de cet oxyde (*fig.* 5). Comme dans le cas des surfaces métalliques placées dans des atmosphères faiblement oxydantes ([10]), cette striation doit correspondre à une évolution de la surface du protoxyde de fer vers son profil d'équilibre, à la faveur d'une chimisorption de l'oxygène. Pour des épaisseurs suffisantes de protoxyde de fer ($e > e_c$), apparaît la magnétite superficielle dont la morphologie est très particulière et témoigne du fait que la couche correspondante croît latéralement à partir d'un nombre réduit de germes (*fig.* 4, 6 et 7). Finalement, la magnétite recouvre la totalité de la surface de l'échantillon et les interfaces Fe_3O_4/CO_2 et FeO/Fe_3O_4 deviennent sensiblement planes (*fig.* 4). Quant à l'interface Fe/FeO, elle présente de fines indentations dont l'amplitude est d'autant plus faible que le matériau de départ est plus pur.

4° Enfin, lorsque les pellicules se sont édifiées à des températures supérieure à 800°C, on observe, dans la zone externe de la couche de protoxyde de fer une précipitation fine de magnétite. La morphologie de la couche mixte

correspondante est analogue à celles déjà décrites par l'un de nous dans le cas des pellicules d'oxydation du fer dans l'air (11) et surtout dans la vapeur d'eau (12). Ce phénomène de précipitation doit être attribué à une décomposition proeutectoïde du protoxyde de fer riche en oxygène de la zone externe, se produisant au cours du refroidissement des échantillons oxydés (11).

Si l'on compare les constitutions et les morphologies des pellicules formées sur le fer dans l'anhydride carbonique sous la pression atmosphérique, d'une part et dans l'air (ou l'oxygène) sous la même pression (13), d'autre part, on constate en général qu'elles sont très différentes; en particulier, les processus de germination des oxydes jouent un rôle beaucoup plus important dans le premier cas que dans le second. Cela doit surtout tenir à des raisons d'ordre thermochimique, l'anhydride carbonique ayant un caractère nettement moins oxydant que l'air ou l'oxygène. Par contre, et pour les mêmes raisons, il existe des analogies frappantes entre les caractères de l'oxydation du fer dans l'anhydride carbonique et dans la vapeur d'eau (12), tant du point de vue morphologique que cinétique, comme nous le verrons dans une prochaine Note.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) P. Bastien et M. Colombié, *Rev. Métal.*, 59, 1962, p. 454; M. Colombié, Rapport C. E. A. (France), nº 2149, 1962.

(2) V. I. Arkharov, V. P. Marievitch, M. Reinhold et M. I. Simonova, *Fiz. Metal. i Metallov.*, 5, 1957, p. 251.

(3) M. G. Schmahl, H. Baumann et M. Schenck, *Arch. Eisenhüti*, 29, 1958, p. 147.

(4) W. W. Smeltzer, *Acta Met.*, 6, 1960, p. 377.

(5) H. Loriers, D. Leclercq et R. Darras, *J. Mat. Nucl.*, 25, 1968, p. 144.

(6) W. R. Price et Mme M. E. Gerrish, 4e *Congrès internationnal sur la corrosion des métaux*, Amsterdam, septembre 1969.

(7) Ces teneurs se réfèrent aux échantillons déjà polis et recuits sous vide, donc prêts à être oxydés.

(8) G. Chaudron, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 152.

(9) J. Païdassi, 3e *Colloque de Métallurgie*, Saclay, juillet 1959, p. 83.

(10) J. Bénard, *L'oxydation des métaux*, I, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 61-73.

(11) J. Païdassi, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 447; *Rev. Métallurgie*, 52, 1955, p. 869.

(12) J. Païdassi et D. Fuller, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 604 et 759.

(13) J. Païdassi, *Oxydation des Métaux*, publié sous la direction de J. Bénard, II, Monographies, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 13-116.

(Centre d'Études nucléaires de Saclay,
Section d'Étude de la Corrosion
par Métaux liquides et Gaz,
B. P. nº 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des sélénocomposés de molybdène et d'éléments de la première série de transition.* Note (*) de Mme **Odile Bars**, MM. **Marcel Sergent** et **Daniel Grandjean**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des sélénocomposés de molybdène et d'éléments de transition de formule MMo_3Se_4 (M = Fe, Co, Ni) ont été synthétisés et caractérisés par leur diagramme de diffraction X.

Dans le système molybdène-sélénium, les binaires $MoSe_2$ et Mo_3Se_4 sont connus [(1) à (4)], la structure cristalline de ce dernier étant actuellement à l'étude dans notre laboratoire (5), mais, à notre connaissance, aucune étude n'avait encore été effectuée sur les systèmes M-Mo-Se (M = Fe, Co, Ni). La présente Note rend compte de l'étude de ces systèmes en toutes proportions.

Les différents mélanges sont préparés sous argon, puis comprimés sous vide. La pastille obtenue est chauffée, sous vide, vers 1100°C, pendant 15 h, en tube scellé de silice. Quelquefois, un ou deux broyages suivis de recuit vers 1100°C pendant 15 h sont nécessaires. Le molybdène utilisé est à 99,9 %, le sélénium et les métaux de transition sont des produits « pour analyse ».

Étude du système Ni-Mo-Se. — Dans ce système, nous avons isolé $NiMo_3Se_4$. Ce composé, stable à l'air, a été obtenu pur sous forme de poudre noire, à partir de Mo_3Se_4 et du Ni pulvérulent. L'étude radiocristallographique montre qu'il est isotype de Mo_3Se_4, la maille cristalline étant toutefois dilatée. Nous avons étudié le système $Ni_xMo_3Se_4$.

— pour $0,5 < x \leq 1$ le diagramme X est analogue à celui de Mo_3Se_4 ;

— pour $0,45 \leq x \leq 0,5$ nous observons une solution solide qui présente un diagramme X original;

— pour $x < 0,45$ il existe un domaine diphasique.

Étude du système Co-Mo-Se. — $CoMo_3Se_4$, composé noir stable à l'air, a été isolé à partir de Mo_3Se_4 et du cobalt pulvérulent. Son diagramme X est voisin de celui de Mo_3Se_4. L'étude du système $Co_xMo_3Se_4$ montre l'existence d'une solution solide pour $0 < x \leq 1$.

Étude du système Fe-Mo-Se. — $FeMo_3Se_4$ a été préparé, soit par synthèse directe, soit à partir du mélange Mo_3Se_4-fer. C'est un composé noir, stable à l'air. Son diagramme X dérive de celui de Mo_3Se_4. Le système $Fe_xMo_3Se_4$ montre une solution solide entre $0,5 \leq x \leq 1$. De plus, $FeMo_3Se_4$ est susceptible d'accepter 1/2 FeSe pour donner $FeMo_2Se_3$ dont le diagramme X est analogue à celui de $FeMo_3Se_4$, avec contraction de la maille cristalline.

TABLEAU.

$FeMo_3Se_4$.		$CoMo_3Se_4$.		$NiMo_3Se_4$.		$Ni_{0,5}Mo_3Se_4$.	
d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
6,70	TF	6,70	TF	6,70	TF	6,70	TF
5,03	tf	6,50	TF	4,79	tf	4,77	tf
3,35	m	3,40	tf	3,75	tf	3,98	tf
3,12	f	3,35	f	3,36	m	3,75	tf
3,03	f	3,23	f	3,03	m	3,38	m
2,966	f	3,035	f	2,98	m	3,33	m
2,900	m	2,943	f	2,906	f	3,066	f
2,832	m	2,761	m	2,794	F	3,015	m
2,777	m	2,642	f	2,688	m	2,976	m
2,699	m	2,605	f	2,657	f	2,906	m
2,605	f	2,409	f	2,447	tf	2,794	F
2,576	f	2,375	F	2,415	f	2,688	F
2,513	tf	2,274	m	2,378	f	2,650	m
2,392	m	2,228	f	2,348	f	2,447	f
2,356	m	2,149	F	2,279	F	2,378	f
2,330	m	2,085	f	2,231	m	2,348	f
2,236	m	2,030	F	2,181	F	2,296	F
2,199	f	2,017	m	2,149	F	2,263	f
2,169	f	1,955	f	2,111	m	2,223	F
2,130	m	1,910	F	2,056	F	2,184	m

Le tableau présente les distances interréticulaires des 20 premières raies observées pour chacun des composés, $FeMo_3Se_4$, $CoMo_3Se_4$, $NiMo_3Se_4$, $Ni_{0,5}Mo_3Se_4$ (enregistrement effectué sur compteur avec la radiation du cuivre, $\lambda Cu\ K_\alpha = 1,5418$ Å).

Ainsi, l'étude des systèmes M-Mo-Se (M = Fe, Co, Ni) a permis d'isoler et de déterminer les domaines d'existence des nouveaux composés $M_xMo_3Se_4$. Ils semblent tous admettre Mo_3Se_4 comme structure d'accueil, l'étude structurale actuellement en cours devrait nous le confirmer.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) V. V. Bakakine, Y. I. Mironov, A. Å. Opalowski et V. E. Fedorov, *Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim. Nauk., 3, 1966, p. 98-100.

(2) A. A. Opalowski et V. E. Fedorov, *S. S. S. R. Neorg. Mater.*, 2, n° 3, 1966, p. 443-446.

(3) M. Spiesser, Mme C. Marchal et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1583.

(4) M. Spiesser, J. Rouxel, Mlle Kerriou et M. G. Goureaux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1427.

(5) O. Bars et D. Grandjean (à paraître).

(Laboratoire de Cristallochimie,
Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'oxyde de thallium I et le système binaire oxyde-monoborate de thallium I.* Note (*) de MM. **Marcel Touboul** et **Roger Bouaziz**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de la zone riche en oxyde de thallium I du binaire Tl_2O-B_2O_3 n'a mis en évidence qu'un seul composé. Celui-ci, de formule $3Tl_2O.B_2O_3$, montre une fusion congruente à 452°C. Une nouvelle variété d'oxyde Tl_2O s'est manifestée. Elle apparaît au-dessus de 354°C et reste stable jusqu'à la fusion (596 ± 3°C). Son diagramme de poudre est donné ainsi que sa chaleur de fusion.

En 1922, Canneri et Morelli [1] ont étudié une partie du système binaire oxyde de thallium I anhydride borique (zone comprise entre les compositions pondérales 4,7 et 17 % de B_2O_3). Ils ont indiqué la présence de trois borates à fusion congruente : $3Tl_2O.B_2O_3$ (370°C), $2Tl_2O.B_2O_3$ (434°C) et $Tl_2O.B_2O_3$ (472°C). Des critiques peuvent être faites à ce travail. Les investigations ont été réalisées par analyse thermique sans contrôle d'atmosphère; or la présence d'oxygène peut faire monter le thallium au nombre d'oxydation III. De plus, les échantillons ont été préparés par chauffage d'un mélange d'anhydride borique et de carbonate de thallium I; mais la décomposition de ce dernier à chaud n'est jamais totale [2], ce qui fait passer le système à un ordre supérieur à 2.

Le présent travail reprend le système binaire, sensiblement dans la même zone de composition. Il est cependant conduit jusqu'à l'oxyde de thallium pur. Il fait suite à une exploration antérieure [3] concernant les régions riches en oxyde borique.

La préparation des échantillons à partir des oxydes hydratés de thallium I et de bore a été réalisée sous atmosphère contrôlée (azote R). L'analyse thermique est effectuée dans les mêmes conditions. En effet, dans ce domaine de composition la présence d'oxygène et de dioxyde de carbone doit être soigneusement évitée [4].

L'oxyde de thallium I a été obtenu par déshydratation vers 80°C de l'hydroxyde (atmosphère d'azote); quant à l'hydroxyde, sa préparation repose sur la double décomposition en milieu aqueux entre sulfate de thallium et baryte.

Les courbes d'analyse thermique sont enregistrées à l'échauffement et au refroidissement avec une vitesse voisine de 120° C par heure. Les échantillons ont une masse de 30 g en analyse thermique directe et de 3 g en analyse thermique différentielle.

Le diagramme des équilibres liquide-solide qui a été obtenu est représenté sur la figure 1 ; en abscisses sont portées les compositions pondérales en anhydride borique.

Le point de fusion de l'oxyde de thallium I se situe à 596 ± 3°C. Cubicciotti et Eding ([5]) ont indiqué récemment 579°C. La branche de liquidus

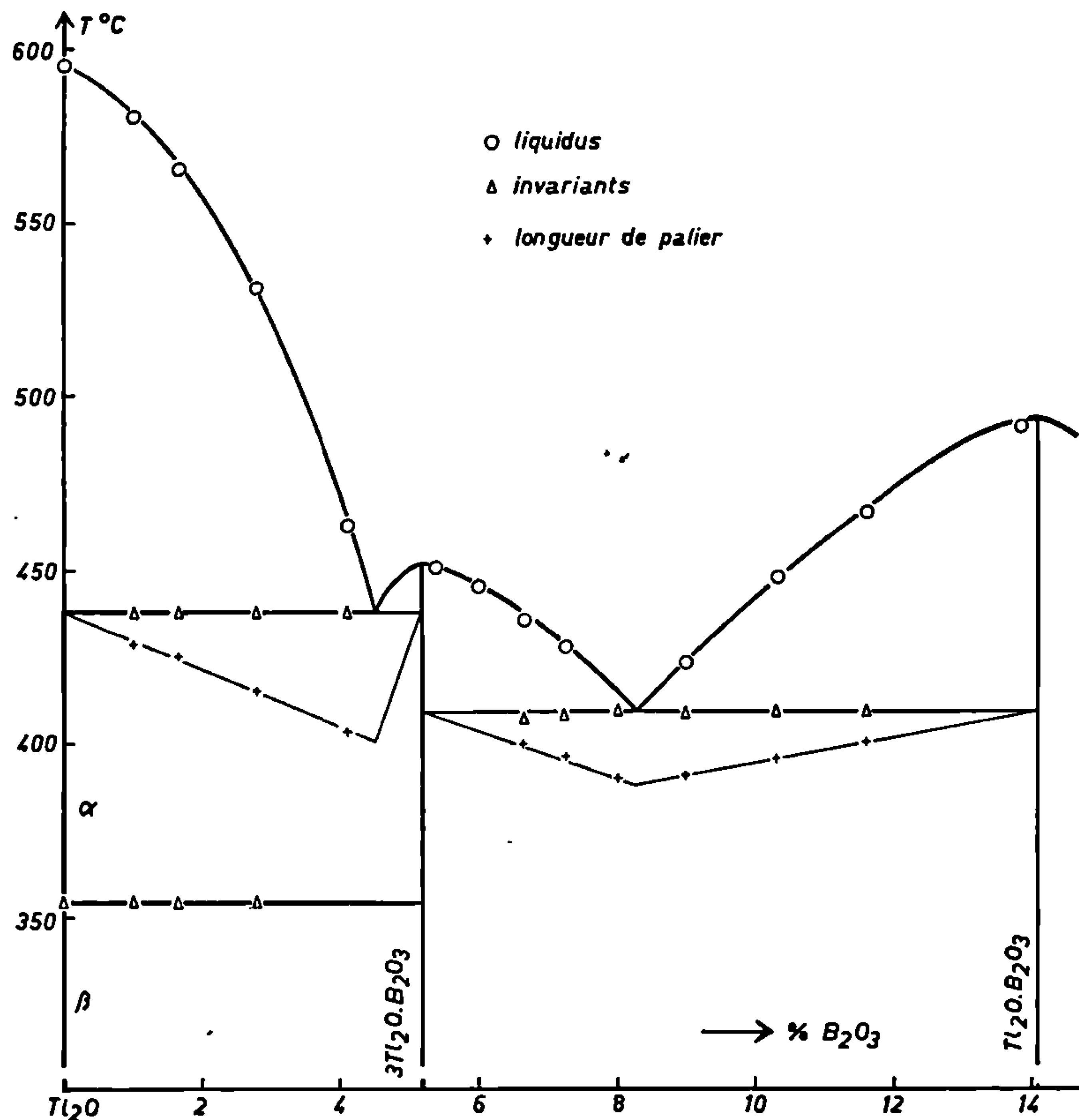


Fig. 1.

qui part de l'oxyde permet une évaluation de la constante cryométrique et le calcul de la chaleur de fusion de Tl_2O. La valeur trouvée : $\Delta H_F = 8{,}6 \pm 0{,}6$ kcal.mole^{-1} est un peu plus forte que le résultat d'une calorimétrie directe : 7,24 kcal.mole^{-1}, réalisée par Cubicciotti ([6]).

L'oxyde de thallium I présente à 354°C une transformation polymorphique réversible qui n'a pas encore été signalée. Le phénomène thermique, de faible amplitude, est visible sur toutes les courbes d'analyse thermique différentielle avec les échantillons de teneur en B_2O_3 allant de 0 à 4 %. Il apparaît également dans le binaire oxyde-carbonate de thallium I qui est en cours d'étude.

La figure 2 représente schématiquement les diagrammes de poudre des deux formes de l'oxyde de thallium I tels qu'ils ont été obtenus lors d'un examen radiocristallographique réalisé successivement aux deux températures 200 et 400°C. Le diagramme de poudre de la variété β,

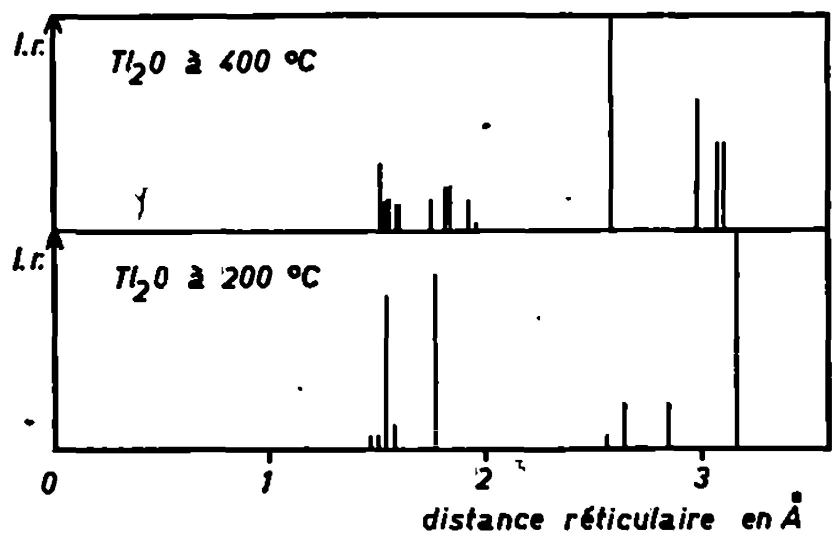


Fig. 2.

stable en-dessous de 354°C, s'identifie presque complètement à celui qui a déjà été indiqué pour Tl_2O [(6), (7)]; il faut signaler qu'une structure a été récemment proposée pour cet oxyde (8).

TABLEAU I.

Diagramme de poudre de $3Tl_2O.B_2O_3$.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
4,64...	45	2,74...	27	1,91...	18	1,59...	10
4,02...	02	2,68...	26	1,87...	06	1,53...	12
3,40...	06	2,32...	04	1,84...	03	1,52...	08
3,04...	32	2,23...	12	1,77...	08	1,47...	08
2,91...	100	1,97...	16	1,65...	10		

TABLEAU II.

Nature du phénomène.	T (°C).	% poids B_2O_3.	Phénomènes invariants.
Transformation........	354	0	$Tl_2O\beta \rightleftharpoons Tl_2O\alpha$
Fusion................	596	0	$Tl_2O(\alpha) \rightleftharpoons$ liquide
Eutectique............	438	4,50	$Tl_2O\alpha + 3Tl_2O.B_2O_3 \rightleftharpoons$ liquide
Fusion................	452	5,18	$3Tl_2O.B_2O_3 \rightleftharpoons$ liquide
Eutectique............	409	8,25	$3Tl_2O.B_2O_3 + Tl_2O.B_2O_3 \rightleftharpoons$ liquide
Fusion................	494	14,09	$Tl_2O.B_2O_3 \rightleftharpoons$ liquide

Le monoborate tribasique $3Tl_2O.B_2O_3$ apparaît avec une fusion congruente à 452°C. Son diagramme de poudre a été établi (tableau I).

C'est la même espèce chimique qui se manifeste dans les équilibres liquide-solide du système ternaire H_2O-Tl_2O-B_2O_3 (4). Le domaine de composition s'étendant entre le borate tribasique et le monoborate $Tl_2O.B_2O_3$ a fait l'objet d'un examen attentif assorti de traitements thermiques divers afin de mettre en évidence des espèces intermédiaires analogues à celles qui existent dans certains systèmes oxyde alcalin-anhydride borique (9). Mais aucun autre borate basique n'a pu être décelé au cours de cette étude.

Le tableau II groupe les compositions et les températures des phénomènes invariants qui figurent dans le diagramme d'équilibre de phases.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) G. Canneri et R. Morelli, *Atti Accad. Lincei*, 31, n° 5, 1922, p. 109.
(2) M. Rassa, *Ann. Chim.*, 8, n° 12, 1953, p. 755.
(3) R. Bouaziz et M. Touboul, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1374.
(4) R. Bouaziz et M. Touboul, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6429.
(5) D. Cubiocciotti et H. Eding, *J. Chem. Engl. Data*, 12, n° 4, 1967, p. 548.
(6) F. Halla, H. Tompa et L. Zimmerman, *Z. Krist.*, 86, 1933, p. 304.
(7) D. Cubiocciotti, *High Temp. Sci.*, 1, n° 1, 1969, p. 11.
(8) H. Sabrowsky, *Naturwissenschaften*, 56, n° 8, 1969, p. 414.
(9) T. Milman et R. Bouaziz, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 311.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
Bât. F, 9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie minérale II,*
Faculté des Sciences de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* $EuO-EuX_2$ (X = F, Cl, Br). Note (*) de
MM. **Bernard Tanguy, Bernard Frit, Alain Levasseur, Roger Olazcuaga** et **Claude Fouassier**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes $EuO-EuCl_2$ et $EuO-EuBr_2$ a permis de mettre en évidence deux oxyhalogénures inédits Eu_4OCl_6 et Eu_4OBr_6 isotypes des composés alcalino-terreux correspondants. Leurs propriétés magnétiques ont été précisées entre 20 et 250 K. Aucun homologue fluoré n'a été mis en évidence.

Dans un travail récent B. Frit, B. Tanguy et P. Hagenmuller [(1), (2)], mettaient en évidence une famille inédite d'oxyhalogénures M_4OX_6, dans laquelle M était le calcium, le strontium ou le baryum, X le chlore le brome ou l'iode. Isotypes ceux-ci cristallisaient dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P\,6_3mc$. Les tailles voisines des ions Eu^{2+} et Sr^{2+} laissaient espérer l'existence de composés homologues de l'europium + II, composés pouvant présenter des propriétés magnétiques intéressantes, en raison des deux sites différents qu'étaient susceptibles d'occuper les cations (3). Dans un premier temps l'étude a été limitée aux systèmes $EuO-EuCl_2$ et $EuO-EuBr_2$, mais étendue à $EuO-EuF_2$.

Préparation et étude cristallographique. — Les halogénures EuF_2 et $EuCl_2$ sont obtenus par réduction des composés correspondants de l'europium + III par de l'hydrogène rigoureusement désoxygéné, à 650 et 700°C respectivement et $EuBr_2$ par attaque de $EuCl_3$ par un courant de gaz bromhydrique à 600°C. L'hygroscopicité importante du chlorure et du bromure nécessite leur manipulation en boîte à gants sous atmosphère sèche. L'oxyde EuO est préparé à 700°C selon une méthode mise au point par H. Bärnighausen (4) :



$$2\,EuOBr + 2\,LiH \rightarrow 2\,EuO + 2\,LiBr\nearrow + H_2\nearrow$$

Les systèmes $EuO-EuCl_2$ et $EuO-EuBr_2$ ont été étudiés en toutes proportions à 700°C en creuset de platine sous vide de 10^{-5} Torr. Deux composés ternaires seulement ont été mis en évidence : Eu_4OCl_6 et Eu_4OBr_6. Dans le système $EuO-EuF_2$ aucune réaction n'apparaît encore à 1000°C, température à laquelle le fluorure commence à se volatiliser.

Les spectres X de Eu_4OCl_6 et Eu_4OBr_6 sont analogues à celui de Ba_4OCl_6 (*fig.* 1). Ils sont parfaitement compatibles avec le groupe de symétrie $P\,6_3mc$ mis en évidence pour ce composé.

Les paramètres sont les suivants :

$$Eu_4OCl_6 \left\{ \begin{array}{l} a = 9,45 \pm 0,01\ \text{Å}, \\ c = 7,16 \pm 0,01\ \text{Å}; \end{array} \right. \qquad Eu_4OBr_6 \left\{ \begin{array}{l} a = 9,83 \pm 0,02\ \text{Å}, \\ c = 7,49 \pm 0,02\ \text{Å}. \end{array} \right.$$

Les densités mesurées ($d_{exp} = 5,07 \pm 0,01$ pour Eu_4OCl_6 et $d_{exp} = 5,70 \pm 0,01$ pour Eu_4OBr_6) impliquent deux motifs Eu_4OX_6 par maille.

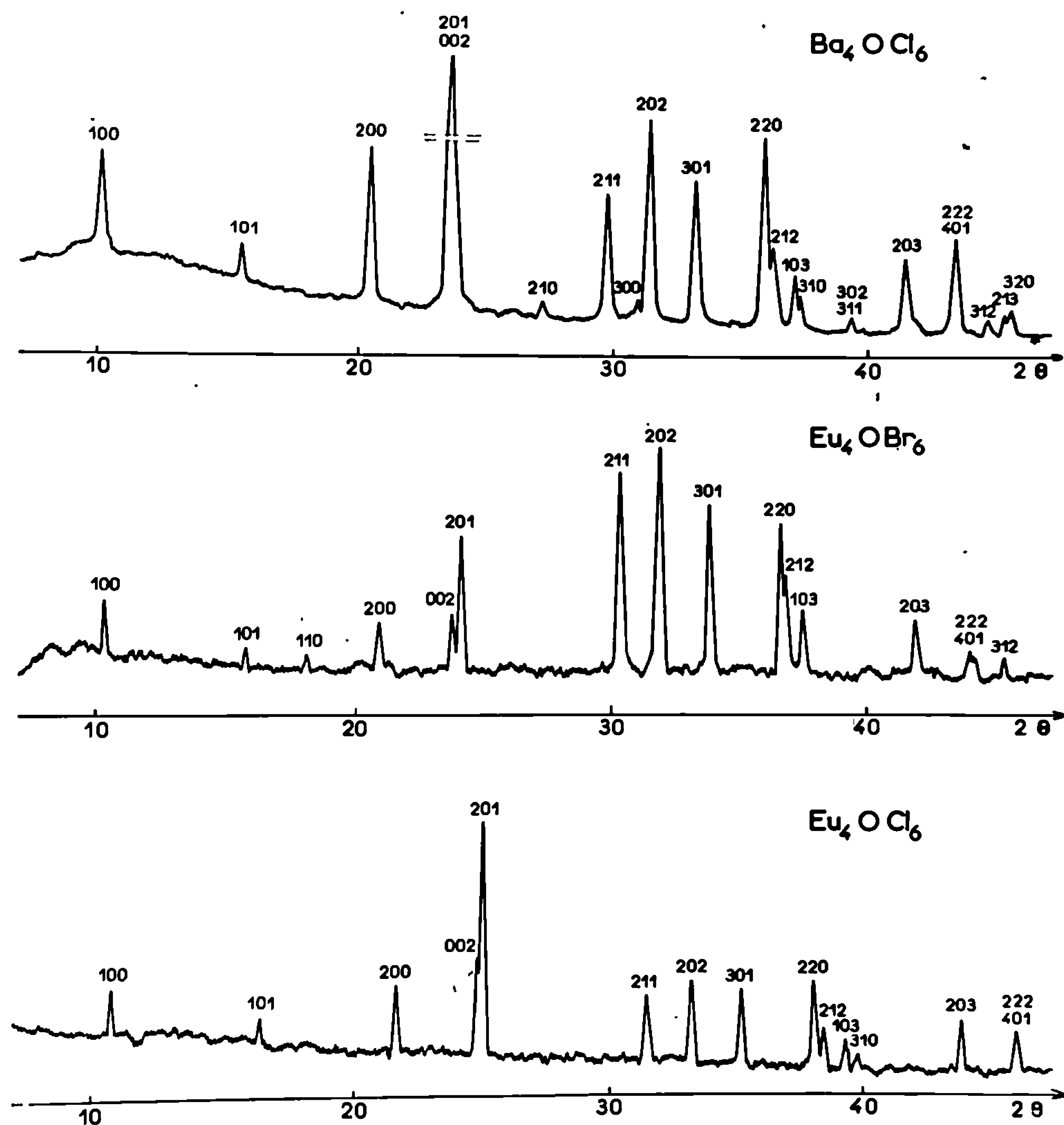


Fig. 1.

La mauvaise qualité des spectres X ne permettait pas de déterminer avec précision les positions atomiques au sein du réseau. Il est raisonnable cependant d'admettre en première approximation que la projection de la structure de Ba_4OCl_6 sur le plan xOy donne une bonne représentation de celle de Eu_4OCl_6 et Eu_4OBr_6 (*fig.* 2). La structure peut être décrite comme résultant de la juxtaposition des deux polyèdres de coordinence de l'europium. L'atome Eu_1 est entouré de sept atomes d'halogène (X_{1_1}, X_{1_4} et X_{1_5} de cote $z = -0{,}11$, X_{2_1} et X_{2_2} de cote $z = -0{,}30$, X_{2_3} et X_{2_4}) et d'un atome d'oxygène, l'atome Eu_2 de neuf atomes d'halogène (X_{2_1}, X_{2_2}, X_{2_3}, X_{2_4}, X_{2_5}, X_{2_6}, X_{1_1}, X_{1_2} et X_{1_3}) et d'un atome d'oxygène. Les deux polyèdres possèdent quatre sommets communs : trois sont occupés par les halogènes X_{1_1}, X_{2_1} et X_{2_5}, le quatrième par l'atome d'oxygène.

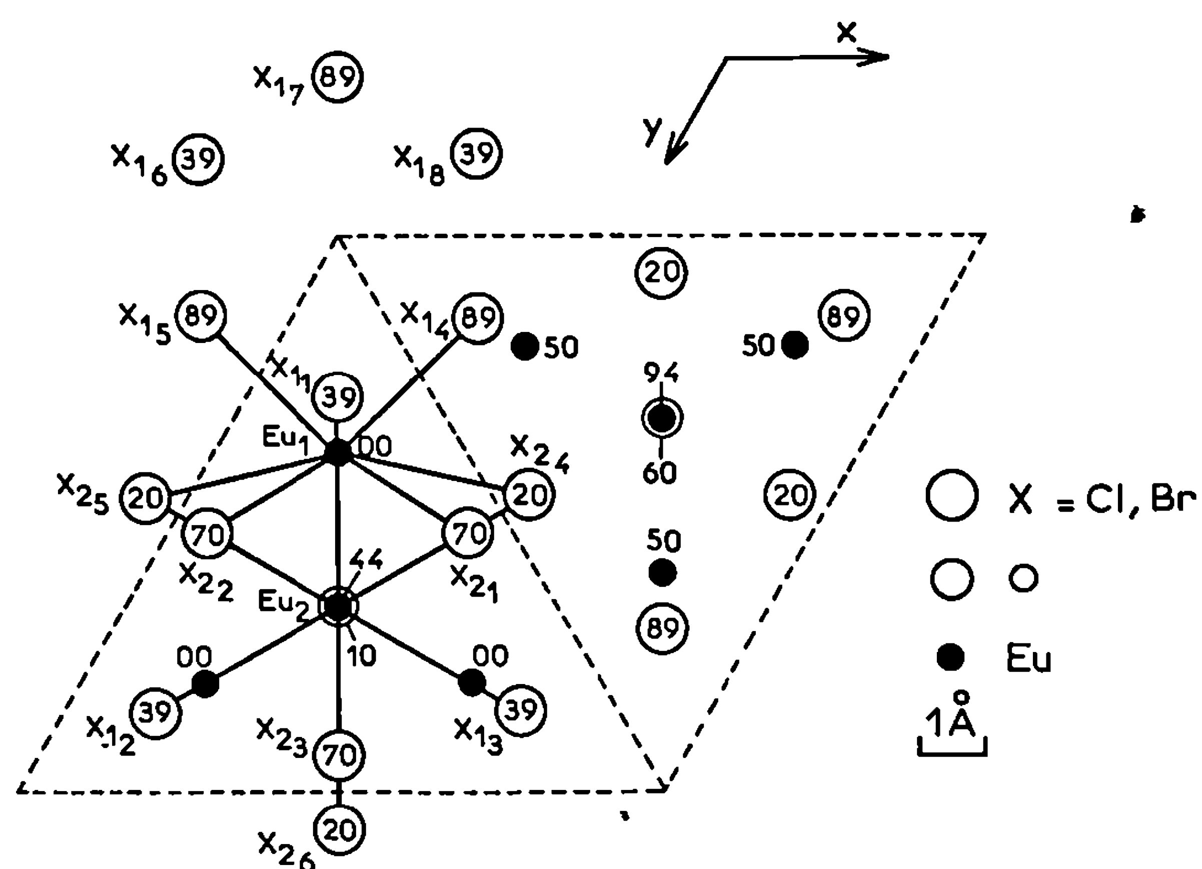


Fig. 2.

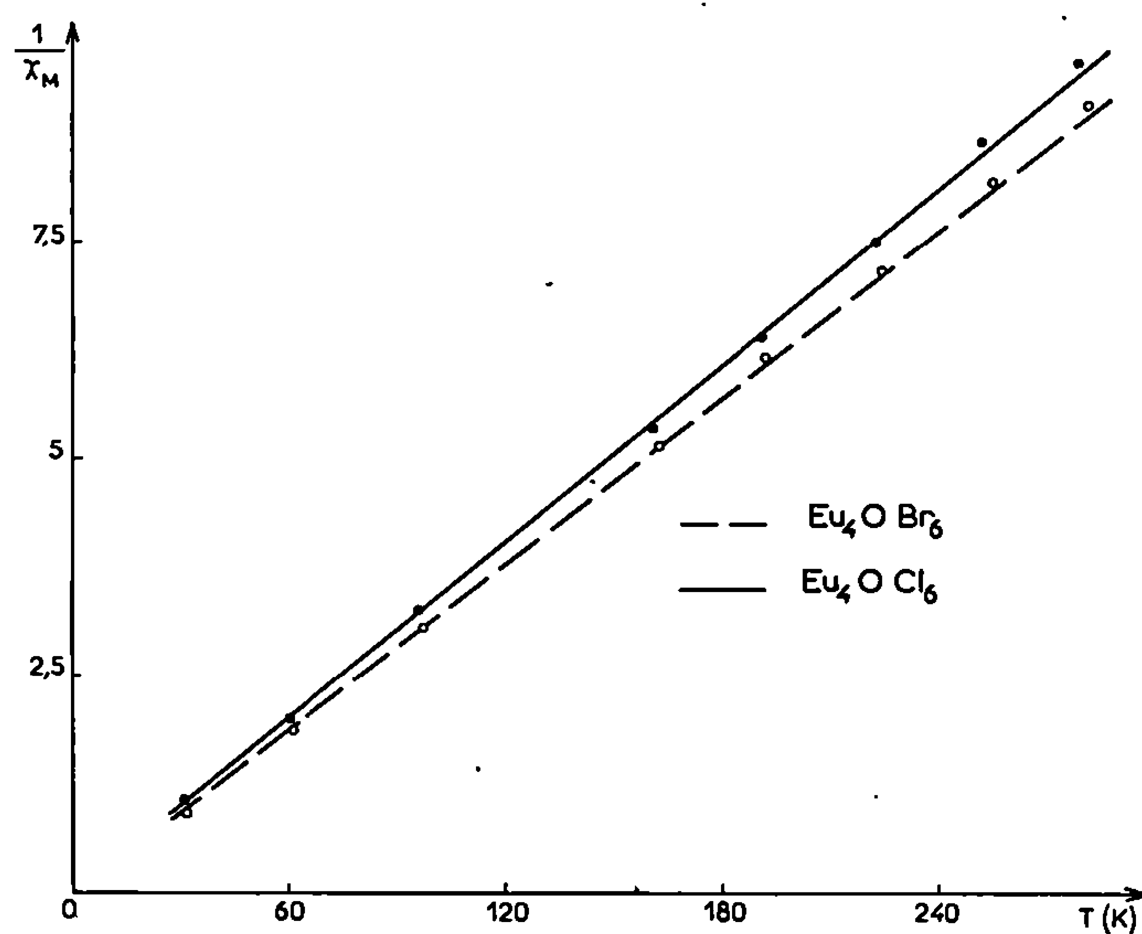


Fig. 3.

Propriétés magnétiques. Pour chacun des deux composés, entre 20 et 250 K, l'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie aux erreurs d'expériences près (*fig.* 3). L'extrapolation à basse température des courbes $1/\chi = f(T)$ ne permet pas toutefois d'exclure une température de Curie positive correspondant à un très faible ferromagnétisme. Le moment effectif par atome d'europium (7,6 μ_B dans Eu_4OCl_6, 7,8 μ_B dans Eu_4OBr_6) est en bon accord avec la valeur théorique : 7,9 μ_B.

L'absence de couplages magnétiques décelables peut surprendre. Dans les deux oxyhalogénures les distances entre atomes d'europium proches voisins (3,83 Å pour Eu_4OCl_6, 4,02 Å pour Eu_4OBr_6) sont comprises en

effet entre celles observées pour EuO et EuS, qui sont ferromagnétiques avec des températures de Curie égales à 76 et 19 K [5]. La structure NaCl de ces derniers permet des interactions directes entre ions Eu^{2+}. Il n'en est pas de même pour les oxyhalogénures pour lesquels le nombre élevé d'anions empêche de tels couplages. Seul le superéchange pouvait être possible, les anions servant d'intermédiaires. De tels couplages dans le cas des composés halogénés de l'europium + II sont en fait beaucoup plus faibles, si nous nous référons aux exemples de EuF_2 [6], $EuCl_2$ et $EuBr_2$ qui sont paramagnétiques [5].

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) B. Frit, B. Tanguy et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2190.
(2) B. Frit, M. Moakil Chbany, B. Tanguy et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 127.
(3) B. Frit, B. Holmberg et J. Galy, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 16.
(4) H. Bärnighausen, *J. Prakt. Chem.*, 1, 1966, p. 14.
(5) W. P. Wolf, T. R. Mc Guire et M. W. Shafer, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 984.
(6) K. Lee, H. Muir et E. Catalano, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 523.

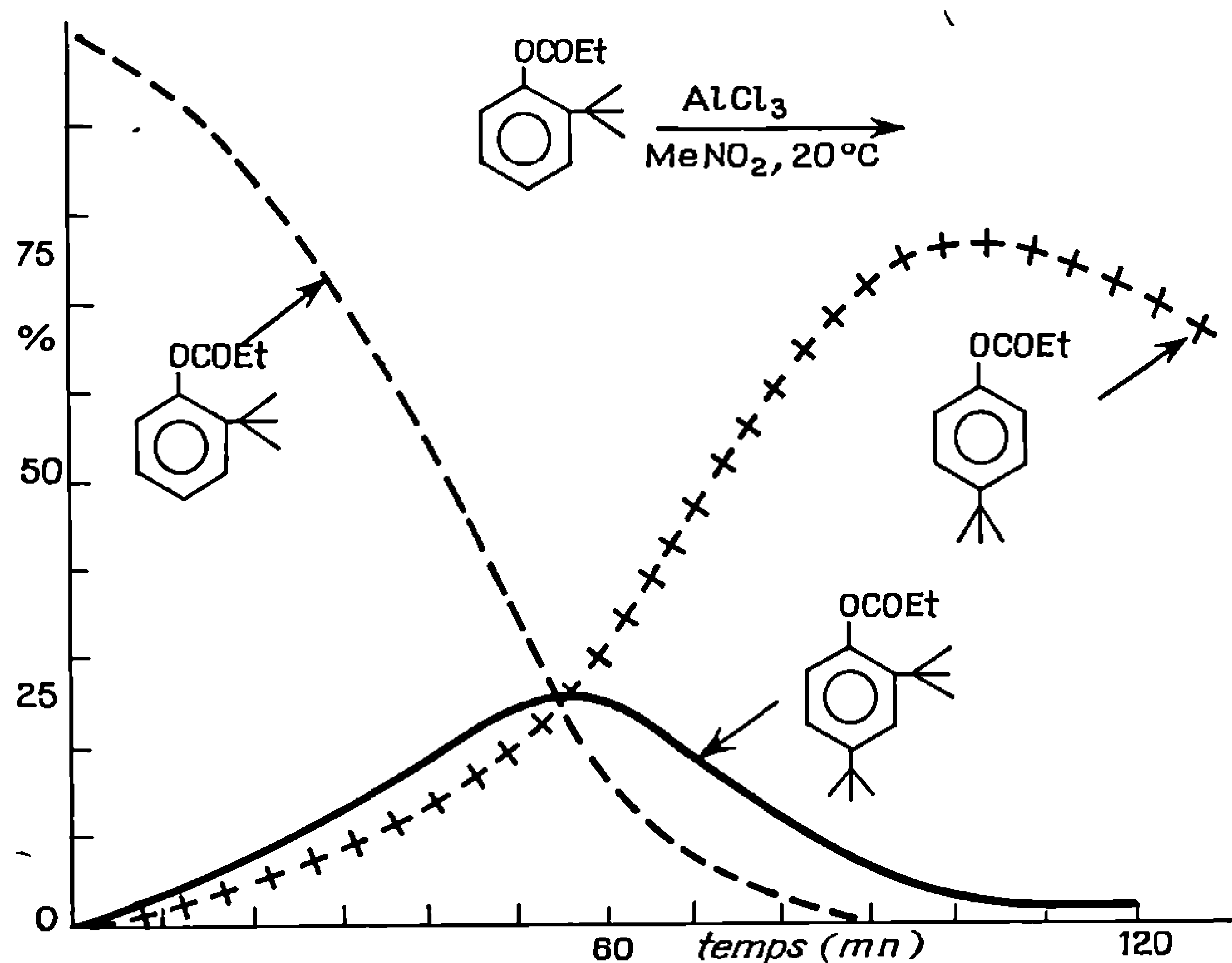
(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Fries. Acylphénols obtenus dans la transposition du propionate de tertiobutyl-2 phényle.* Note (*) de

MM. **Robert Martin** et **Jean-Marie Betoux**, présentée par M. Henri Normant.

La migration du groupe tertiobutyle précède la transposition de Fries. Elle est favorisée par $SnCl_4$, $FeCl_3$, $GaCl_3$, $ZrCl_4$ et $AlCl_3$, mais n'a pas lieu avec $TiCl_4$.

Dans nos précédentes études sur la transposition de Fries ([1]), nous avions montré qu'elle pouvait entraîner des migrations d'alcoyle. Celles-ci se révèlent particulièrement faciles avec le groupe tertiobutyle. Nous avons approfondi ces résultats dans le cas du propionate de tertiobutyl-2 phényle, soumis à l'action de différents catalyseurs dans le nitrométhane à 20°.



Nous avons pu préciser surtout trois points concernant le mécanisme :

1. La migration a lieu facilement au stade ester, avant la transposition du groupe acyle.

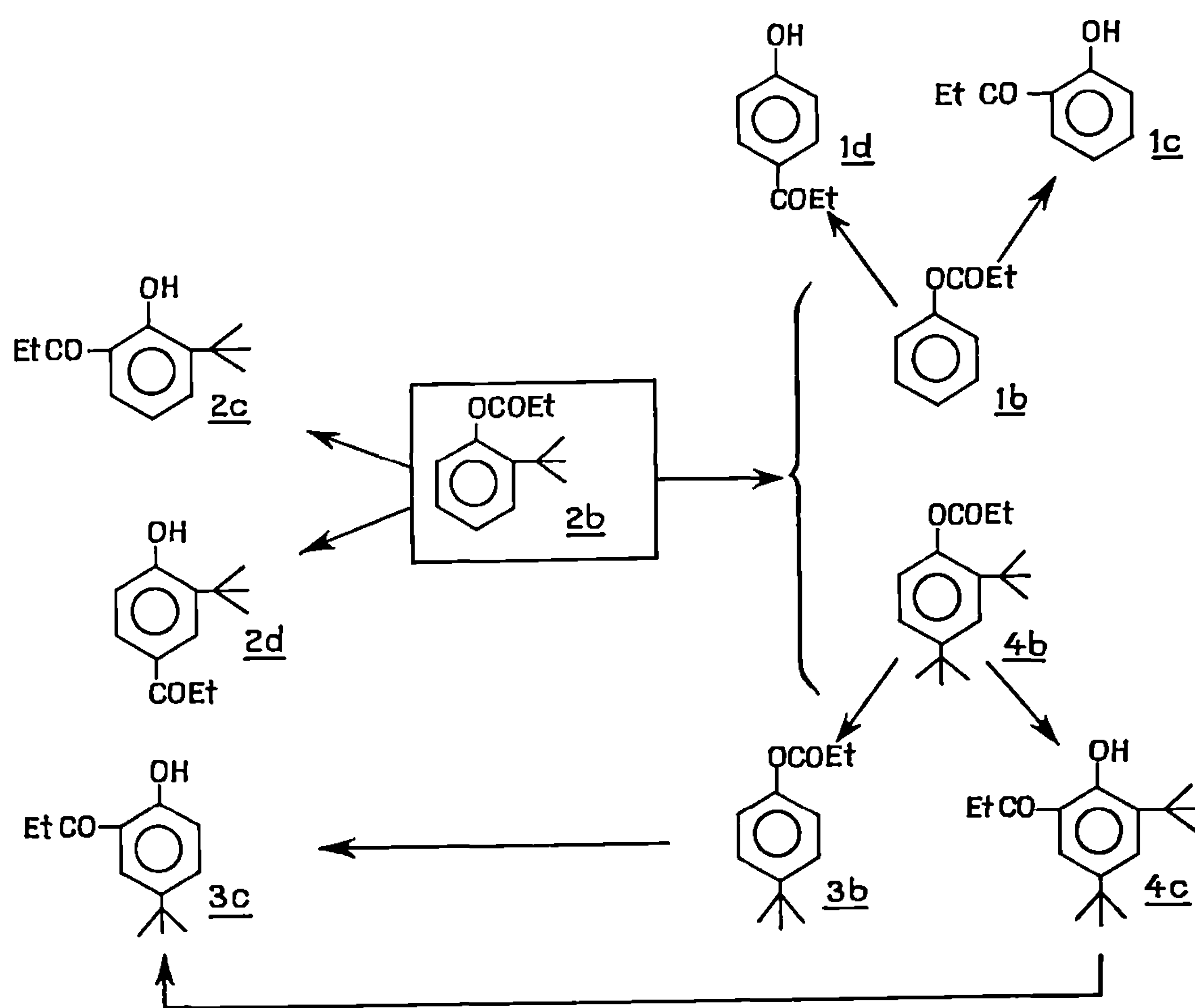
2. Elle se fait par voie intermoléculaire, par scission et recombinaison du groupe tertiobutyle.

3. Par $TiCl_4$, on obtient facilement une transposition de Fries simple, alors que $SnCl_4$, $FeCl_3$, $GaCl_3$, $ZrCl_4$ et $AlCl_3$ provoquent d'abord la migration de l'alcoyle.

Nous obtenons effectivement, à partir du propionate de *t*-butyl-2 phényle (2 *b*) par $TiCl_4$ un mélange des deux propionylphénols 2 *c* et 2 *d* avec un bon rendement. Les autres agents produisent à côté de faibles quantités de 2 *d* et éventuellement de 2 *c*, six composés supplémentaires, parmi lesquels on identifie deux esters, dont l'un est le produit d'une isomérisation, 3 *b*, l'autre étant l'ester di-tertiobutylé, 4 *b*, à la suite d'une nouvelle alcoylation. L'examen de leur apparition en fonction du temps (*voir* graphique) prouve que l'isomérisation est réalisée par une substitution primaire en position 4, suivie d'une perte de *t*-Bu en 2. L'introduction de ce deuxième alcoyle ne peut se faire que par une élimination initiale, ce qui oblige à postuler la formation du propionate de phényle 1 *b*, que nous n'avons pas isolé, mais dont la présence transitoire est justifiée par l'identification des propionylphénols 1 *c* et 1 *d*.

Chacun des esters subit à son tour la transposition de Fries, de 4 *b* vers 4 *c* et de 3 *b* vers 3 *c*.

L'ensemble de ces réactions est représenté par le schéma ci-dessous.



Nous avons vérifié que l'ester disubstitué 4 *b*, préalablement isolé, fournit effectivement les dérivés monoalcoylés 3 *b*, 3 *c*, par perte d'un groupe *t*-butyle et l'alcoylphénol 4 *c* par réaction de Fries.

Le transfert d'un alcoyle d'une molécule à l'autre a encore été confirmé par des expériences de mélange. Le propionate de phényle simple, mélangé

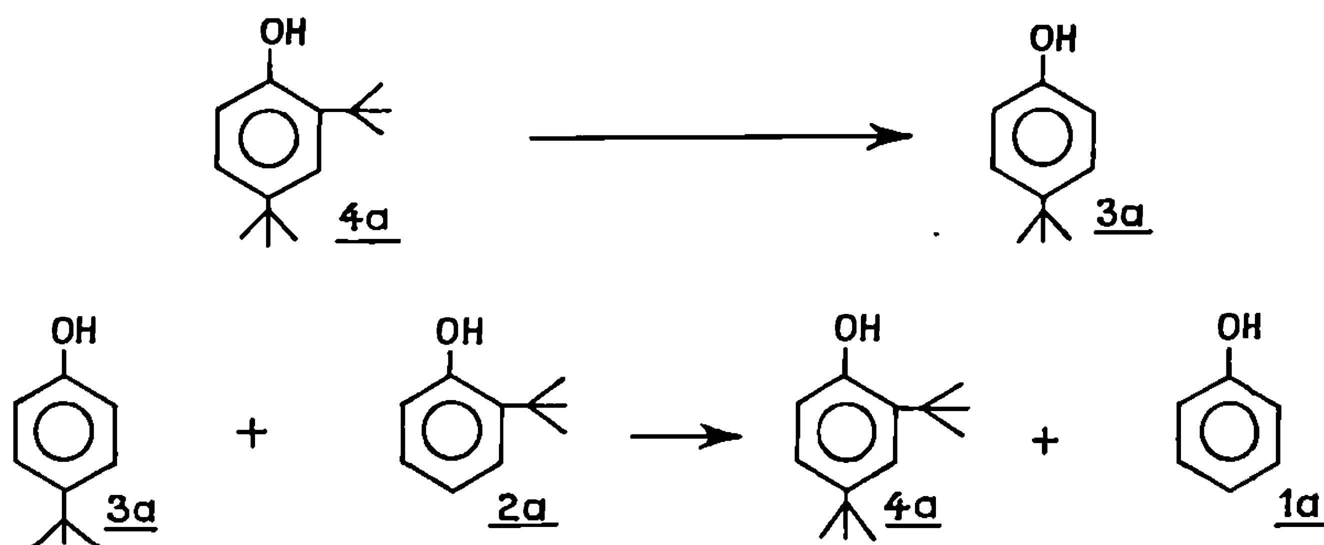
TABLEAU.

Composés mis en œuvre (mélange 1/1).	Conditions expérimentales (à 20°).	Catalyseurs.	Composés obtenus.			
			Propionyl-4 phénol (%).	*t*-butyl-2 propionyl-4 phénol (%).	*t*-butyl-4 propionyl-2 phénol (%).	Di-*t*-butyl-2.4 propionyl-6 phénol (%).
Propionate de di-*t*-butyl-2.4 phényle + propionate de phényle	10 jours	$SnCl_4$	17,8	4,6	74,8	3,7
			Propionate de *t*-butyl-2 phényle (%).	Propionate de *t*-butyl-4 phényle (%).	Propionate de di-*t*-butyl -2.4 phényle (%).	Propionate de phényle (%).
Propionate de *t*-butyl-4 phényle + propionate de *t*-butyl-2 phényle	1 h 45 mn	$AlCl_3$	4	52	10	6
				t-butyl-4 phénol (%).	Di-t-butyl -2.4 phénol (%).	
Di-*t*-butyl-2.4 phénol + phénol	15 mn	$AlCl_3$		93	1,2	
				Di-t-butyl-2.4 propionyl-6 phénol (%).	*t*-butyl-4 propionyl-2 phénol (%).	Propionyl-2 phénol (%).
Di-*t*-butyl-2.4 propionyl-6 phénol + propionyl-2 phénol	5 jours	$SnCl_4$		2,2	73,1	20

à l'ester dibutylique 4 *b*, a fourni le phénol monosubstitué 3 *c*. Les deux esters isomères 2 *b* + 3 *b* ont conduit à l'ester dialcoylé 4 *b*. La preuve est ainsi faite que le groupe *t*-butyle se trouve être arraché à une molécule et greffé sur une autre.

Il convenait ensuite d'envisager la même migration dans les phénols libres alcoylés, mais non acylés. Nous sommes partis des phénols tertio-

butylés en ortho ($2a$), en para ($3a$) et disubstitué ($4a$), et nous les avons soumis à l'action des mêmes acides de Lewis dans les mêmes conditions. On observe des réactions tout à fait parallèles à celles des propionates.



Enfin, dans le cas des propionylphénols, on observe encore le même transfert. Ainsi le mélange des dérivés dialcoylé $4c$ et non alcoylé $1c$ fournit le propionylphénol monoalcoylé $3c$.

A titre d'exemple, nous indiquerons dans le tableau quelques expériences particulièrement typiques. Les résultats complets seront publiés dans un autre recueil.

Les réactions sont effectuées à 20°, en solution dans le nitrométhane. On utilise une mole de catalyseur par mole d'ester ou de phénol.

(*) Séance du 16 mars 1970

(1) Krausz et Martin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 693; Martin, *Thèse Ingénieur C. N. A. M.*, Paris, 1961; *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris, 1964; Martin et Betoux *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1571.

(*Société Clin-Byla*, 91-*Massy, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la condensation du chloral sur quelques méthylcétones; obtention des cétols trichlorés.* Note (*) de MM. **Pierre Mastagli** et **François de Champs**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs font le point des travaux permettant d'obtenir des cétols trichlorés du type $CCl_3—CH(OH)—CHR_1—CO—R_2$ à partir du chloral et de méthyl cétones; ils étudient la structure du cétol en fonction de la cétone de départ.

La condensation du chloral sur des cétones ou des céto-esters a été peu étudiée. Dans la littérature cinq méthodes sont décrites, qui mettent en jeu des réactifs différents.

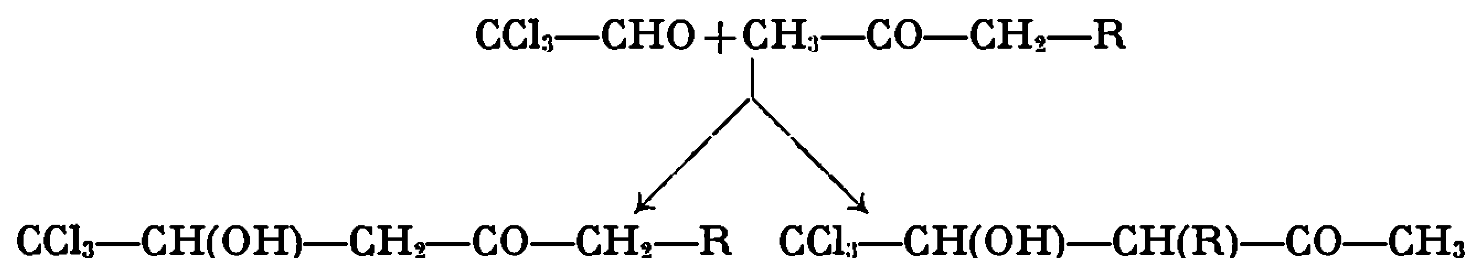
Les résultats sont disparates, peu concordants, et aucune étude systématique ne semble avoir été faite.

Selon les cas, les auteurs font réagir l'hydrate de chloral sur la cétone, en présence d'acétate de sodium et d'anhydride acétique [(1), (2)] ou en chauffant uniquement les deux composés [(3), (4)].

Une méthode proposée fait réagir le chloral sur un β-oxophosphonate (6) et enfin, plus récemment (5) le chloral anhydre sur un complexe $TiCl_4$-cétone.

Nous avons utilisé les techniques (1), (2) et (5).

Nous nous limiterons ici à l'étude d'une série de méthyleétones, et nous intéresserons particulièrement à celles qui, pouvant donner deux énols, conduisent à deux cétols, l'un linéaire, l'autre ramifié.



Il apparaît qu'en utilisant les méthodes (3) et (4) on obtient toujours les cétols linéaires.

Les méthodes (1), (2) et (5) conduisent aux résultats du tableau I.

L'étude de ce tableau nous amène à tirer trois conclusions :

— Dans plusieurs cas, nous avons obtenu simultanément les formes linéaires et ramifiées des cétols, ce qu'aucun auteur ne cite;

— Le cétol ramifié se forme de préférence au cétol linéaire quand le radical R de la méthyl cétone $CH_3—CO—R$ est léger et linéaire :

- — quand R augmente, la forme linéaire augmente;
- — quand R est ramifié, il n'existe que la forme linéaire (sans doute à cause de l'encombrement stérique);

— La méthode (5) est préférable à la méthode (1); dans bien des cas, les rendements sont plus élevés.

Par cette méthode nous avons aussi préparé les cétols ci-dessous à partir des cétones correspondantes (tableau II).

TABLEAU I.

Cétones.	Modes opératoires.	Cétols obtenus.	Rdt (%).	Constantes.
$CH_3-CO-CH_2-CH_3$.....	(1, 2)	$CCl_3-CH(OH)-CH(CH_3)-CO-CH_3$ (*)	60	F 45°C
		+		65
		$CCl_3-CH(OH)-CH_2-CO-C_2H_5$	1	56-58
	(5)	$CCl_3-CH(OH)-CH(CH_3)-CO-CH_3$	67	
$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$.	(1, 2)	$CCl_3-CH(OH)-CH(C_2H_5)-CO-CH_3$	35	É$_{14}$ 134°C
		+		n_D^{17} 1,470
		$CCl_3-CH(OH)-CH_2-CO-{}_nC_3H_7$	8	F 50-51°C
	(5)	$CCl_3-CH(OH)-CH(C_2H_5)-CO-CH_3$	~40	
$CH_3-CO-CH(CH_3)_2$.....	(1, 2) / (5)	$CCl_3-CH(OH)-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$	54 / 10	F 85°C
$CH_3-CO-CH_2-{}_nC_3H_7$....	(1, 2)	$CCl_3-CH(OH)-CH_2-CO-{}_nC_4H_9$	25	F 45°C
		+		
		$CCl_3-CH(OH)-CH({}_nC_3H_7)-CO-CH_3$	10	É$_{15}$ 160°C
				n_D^{17} 1,438
$CH_3-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$.	(1, 2) / (5)	$CCl_3-CH(OH)-CH_2-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$	50 / 60	É$_{11}$ 140°C / F 90-91°C
$CH_3-CO-C(CH_3)_3$	(1, 2)	$CCl_3-CH(OH)-CH_2-CO-C(CH_3)_3$	15	F 114°C

(*) 2 isomères : chélaté, non chélaté.

TABLEAU II.

Cétols.	Rdt (%).	Rdt par les autres méthodes (%).	Constantes.
$CCl_3-CH(OH)CH_2-CO-CH_3$...............	72	(1) : 60 (2) : 62	É$_{12}$ 132-134°C / F 75-76°C
$CCl_3-CH(OH)-CH_2-CO-CH=C(CH_3)_2$......	20		É$_{12}$ 155-160°C / F 90°C
[$CCl_3-CH(OH)-CH_2-CO-C_6H_5$] —$H_2O$ ↓ distillation			
$CCl_3-CH=CH-CO-C_6H_5$..................	60		É$_{15}$ 155-160°C / F 105°C

Ces cétols ont été étudiés par chromatographie en phase gazeuse et leurs structures déterminées par infrarouge et R. M. N.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) F. CAUJOLLE, P. COUTURIER et C. DULAURANS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 19-22

(2) G. Baluja Marcas, A. Martin Muñicio et S. Vega, *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim.* (Madrid), série B, 60, nos 9-10, 1964, p. 639-652 Span.

(3) W. Ried et W. Kunstmann (Univ. Frankfort/Main, Germ.), *Chem. Ber.*, 100, (2), 1967, p. 605-610.

(4) Breusch et Keskin, *Arch. Biochem.*, 18, 1948, p. 305-318.

(5) C. Hirigoyen, *Thèse d'Université*, Paris, 1967.

(6) B. A. Arbuzov et V. S. Vinogradova (V. I. Ul'Yanov, Lenin Stat. Univ., Kazan), *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 99, 1954, p. 85-87.

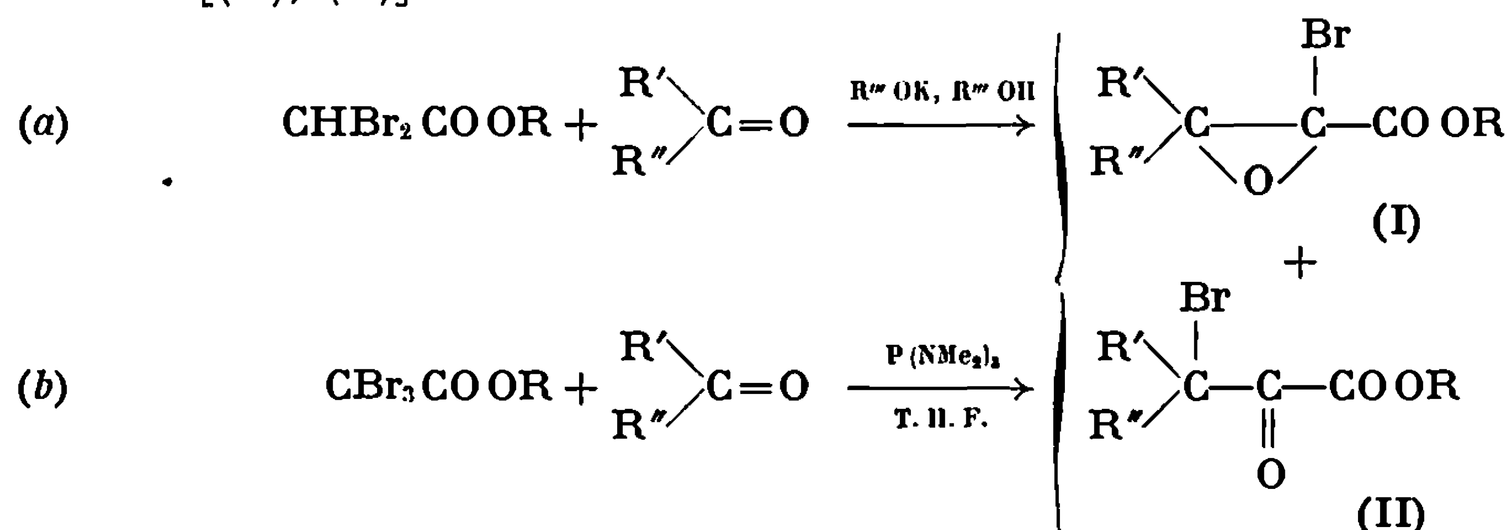
(*Laboratoire de Chimie organique,*
Institut Catholique,
12, *rue Cassette,*
75-*Paris,* 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des esters glycidiques α-bromés et des α-bromopyruvates.* Note (*) de MM. **Jean Villieras**, **Philippe Coutrot** et **Jean-Claude Combret**, présentée par M. Henri Normant.

La préparation d'esters glycidiques α-bromés et des α-bromopyruvates isomères a été réalisée par deux voies différentes à partir des di- et tribromoacétates de méthyle et d'isopropyle. Ces réactions sont une extension de la méthode de Darzens.

La préparation des esters glycidiques α-chlorés à partir des esters di- et trichloroacétiques a été réalisée par l'un de nous [1]. Les propriétés des chloroépoxydes fonctionnels ainsi obtenus sont actuellement à l'étude dans notre laboratoire [2]. Ces composés semblent devoir être d'excellents intermédiaires de synthèse offrant en particulier une voie d'accès aux dérivés α-fonctionnels de l'acide pyruvique.

Dans le cadre de cette étude, nous avons été amenés à préparer les analogues bromés de ces composés. Nous avons obtenu ces esters glycidiques α-bromés à partir des esters di- et tribromoacétiques, reprenant ainsi deux des méthodes précédemment décrites pour la préparation des dérivés chlorés [(1a), (1b)].



Les époxyesters bromés, moins stables que leurs analogues chlorés, s'isomérisent facilement en esters bromopyruviques. Ils sont néanmoins distillables sous bon vide et peuvent se conserver à l'état pur à température ordinaire quelques jours et plus longtemps à froid.

Ces remarques relatives à la stabilité et à la facilité d'isomérisation des esters glycidiques α-chlorés et bromés sont à rapprocher des observations inverses faites au sujet des époxydes chlorés et bromés [3] : les époxydes bromés sont isomérisés plus lentement en aldéhydes α-halogénés que les époxydes chlorés.

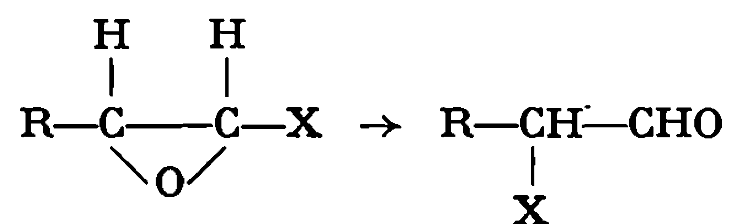


TABLEAU A.

$$CHBr_2COO\,i\text{-}C_3H_7 + R'R''C{=}O \xrightarrow{i\text{-}C_3H_7OK,\ i\text{-}C_3H_7OH} (I) + (II).$$

R'R"C=O.	Produit obtenu.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt (%).
CH_3CHO	(II)	52/0,5	$1{,}4511^{21}$	80
C_2H_5CHO	(II)	60/0,5	$1{,}4543^{20}$	80
$i\text{-}C_3H_7CHO$	(I)	64/0,2	$1{,}4493^{22}$	80
$(CH_3)_3C{-}CHO$	(I)	61/0,5	$1{,}4517^{22}$	85
$(CH_3)_2C{=}O$	(II)	48/0,5	$1{,}4459^{20}$	40
$(CH_2)_5C{=}O$	(II)	88/0,3	$1{,}4800^{20}$	45

La relative instabilité des esters glycidiques α-bromés, liée à la nature des substituants et aux conditions opératoires, ne nous a pas permis d'isoler dans tous les cas ces composés à l'état pur.

L'extension de la réaction de Darzens au dibromoacétate d'isopropyle [équation (*a*)] a été réalisée en tenant compte des observations effectuées antérieurement ([4]); la réaction avec les aldéhydes est ainsi particulièrement satisfaisante et fournit, suivant les cas, l'époxyester bromé (I) ou un mélange de celui-ci avec le bromopyruvate (II) isomère.

Dans les cas où l'époxyester bromé semblait particulièrement instable, nous avons préféré l'isomériser totalement et indiquer le rendement final en α-bromopyruvate d'isopropyle. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau A.

Les conditions opératoires — et en particulier la température de réaction — ont une grande importance dans le cas présent. On sait d'ailleurs que la réaction de Darzens avec les esters α-bromés conduit à un mélange de produits.

Nous avons remarqué que les esters dibromoacétiques réagissaient encore de façon satisfaisante à basse température (— 30 à — 50°C) et conduisaient ainsi sélectivement aux esters glycidiques α-bromés après un réchauffement partiel. Le déroulement de la réaction en deux temps — condensation, cyclisation — est à rapprocher d'observations similaires que nous avons faites au sujet de la réaction de Darzens « normale » dans le cas des α-chloroacétates ([5]) et du dichloroacétonitrile ([6]).

L'utilisation de la réaction entre la tris-diméthylaminophosphine(TDAP) et le mélange composé carbonylé-ester tribromoacétique [équation (*b*)] semblait très intéressant en fonction des résultats obtenus dans le cas des esters trichloroacétiques ([1b]). Cependant, la fragilité des esters glycidiques α-bromés et la sensibilité aux sels de phosphonium — déjà remarquée dans le cas des dérivés chlorés — ne nous ont pas permis de les isoler avec de bons rendements dans tous les cas. Par contre, la réaction conduite sans précautions spéciales fournit les α-bromopyruvates avec de très bons rendements. Quelques résultats, relatifs aux tribromoacétates de méthyle et d'isopropyle, sont rassemblés dans le tableau B.

TABLEAU B.

$$CBr_3COOR + R'R''C{=}O \xrightarrow[THF]{TDAP} (I) + (II).$$

R.	R'R''C=O.	Produit obtenu.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt (%).
CH_3	$(CH_3)_3C{-}CHO$	(I)	61/0,5	1,4741[20]	60
	i-C_3H_7CHO	(I)	52/0,5	1,4634[21]	80
	$(CH_2)_5C{=}O$	(II)	80/0,5	1,4938[21]	60
i-C_3H_7	i-C_3H_7CHO	(H)	68/1	1,4516[20]	90

Les composés obtenus par les réactions (*a*) et (*b*) ont été identifiés par leurs analyses et leurs spectres infrarouge et R. M. N. Les esters glycidiques α-bromés (I) présentent en infrarouge une absorption à 1750 cm^{-1} (bande fine) alors que les α-bromopyruvates (II) absorbent vers 1720 cm^{-1} (bande large avec épaulement à 1740 cm^{-1}). Les spectres de résonance magnétique nucléaire sont très caractéristiques et permettent de différencier (I) de (II) quand le cycle époxydique porte un hydrogène (cas de la condensation avec un aldéhyde). Les données R. M. N. et l'étude de la stéréochimie de ces composés seront publiés ultérieurement dans un Mémoire.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) (*a*) B. CASTRO, J. VILLIERAS et N. FERRACUTTI, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1502; *Bull. Soc. chim Fr.*, 1970, p. 1288. — (*b*) J. VILLIERAS, R. BURGADA, G. LAVIELLE et B. CASTRO, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1164.

(2) J. VILLIERAS et N. FERRACUTTI, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse); J. VILLIERAS, P. COUTROT et J. C. COMBRET (à paraître).

(3) P. DUHAMEL, Mme L. DUHAMEL et J. GRALAK, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1658.

(4) B. CASTRO, J. VILLIERAS et N. FERRACUTTI, *Comptes rendus*, série C, 268, série C, 1969, p. 1403.

(5) Mme SEYDEN, J. VILLIERAS et J. C. COMBRET (à paraître).

(6) P. COUTROT, J. VILLIERAS et J. C. COMBRET (à paraître).

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Paris,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès aux dérivés méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonaniques* cis. Note (*) de M. **Jean-Claude Jallageas**, transmise par M. Max Mousseron.

Une méthode stéréospécifique de synthèse du méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonène-3 *cis* est décrite; cette méthode permet d'obtenir également des dérivés méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonaniques *cis* avec des substituants sur le cycle pentagonal.
La configuration des époxydes du méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonène-3 *cis* a été déterminée grâce aux données R. M. N. du mélange d'époxy-3.4 méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonanes *cis*.

Dans le cadre d'une étude de systèmes bicycliques tendus entreprise au laboratoire, nous nous sommes proposé de comparer les systèmes méthyl-1 bicyclo (4.*n*.0) alcaniques *trans* ($n = 4,3$) en étudiant plus particulièrement les équilibres d'épimérisation des halogéno-4 bicyclo (4.*n*.0) alcanones-3 *trans* ($n = 4,3$).

Au cours de la préparation des dérivés méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonaniques *trans*, il nous a été nécessaire de disposer d'échantillons de référence de dérivés méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonaniques *cis* et, en particulier, de

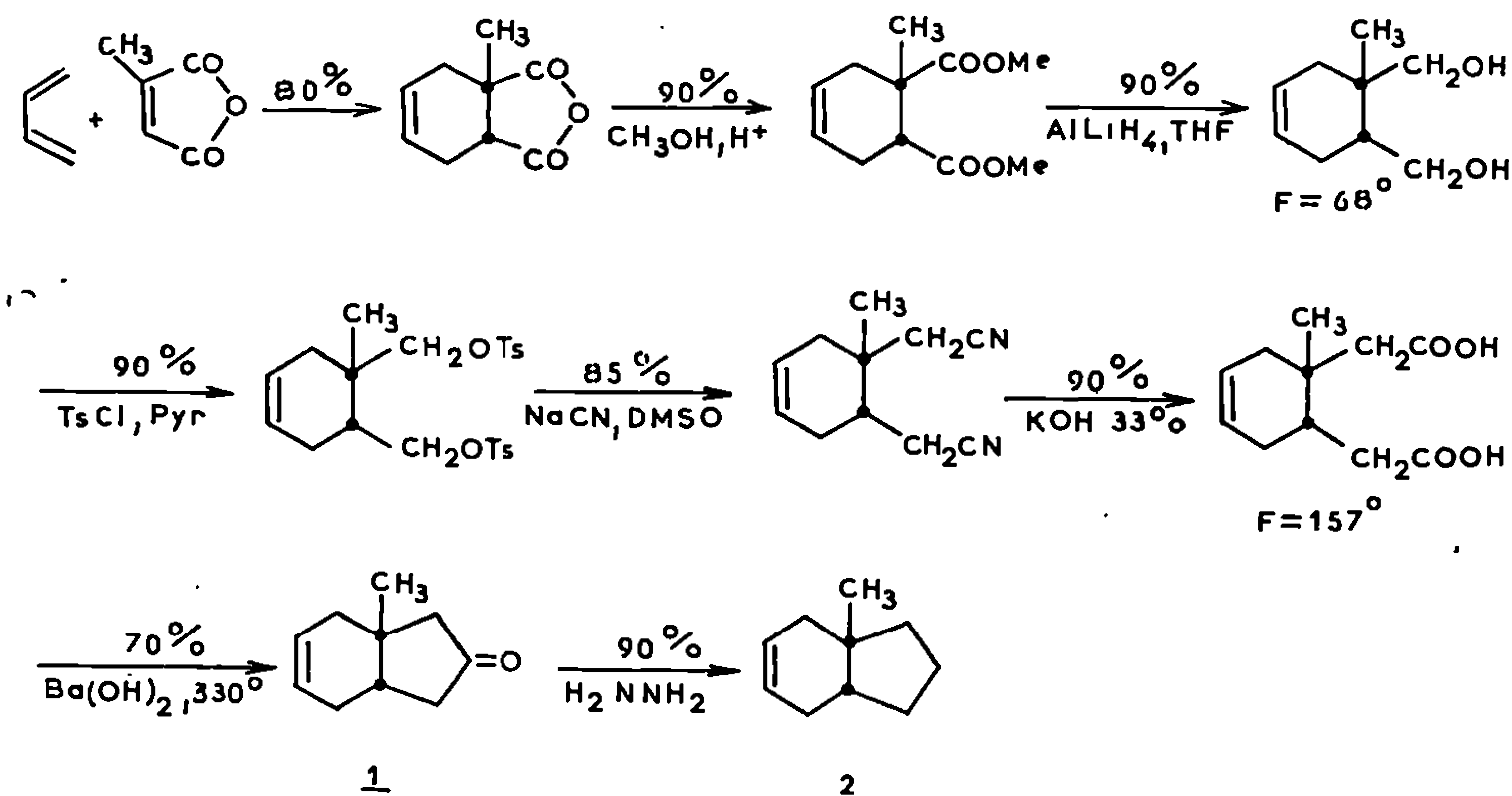


Schéma I.

1 : É$_{18}$ 101°; oxime : F 97°. Analyse : $C_{10}N_{15}ON$, calculé %, C 72,73; N 9,09; O 9,68; N 8,48; trouvé %, C 72,66; H 9,28; O 9,50; N 8,49. Infrarouge (CCl_4), ν(C=O) 1748 cm^{-1}, ν(C=C) 1655 cm^{-1}; R. M. N. (CCl_4), δ(CH_3) : 1,13.10^{-6} et δ(H>C=C<H) 5,63.10^{-6}.

2 : É$_{17}$ 63°. Analyse : $C_{10}H_{16}$, calculé %, C 88,23; H 11,77; trouvé %, C 88,17, H 11,83.

synthétiser le méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonène-3 *cis* et d'étudier la stéréochimie de son époxydation.

SYNTHÈSE ET IDENTIFICATION DU MÉTHYL-1 BICYCLO (4.3.0) NONÈNE-3 *cis*. — Lorsque ce travail a été entrepris, Bergmann avait déjà synthétisé le méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonène-3 *cis* par une méthode longue et peu rentable ([1]). Le processus expérimental de la synthèse mise au point au laboratoire est résumé dans le schéma I.

Une deuxième méthode [([2]), ([3])], variante de la précédente, est consignée dans le schéma II.

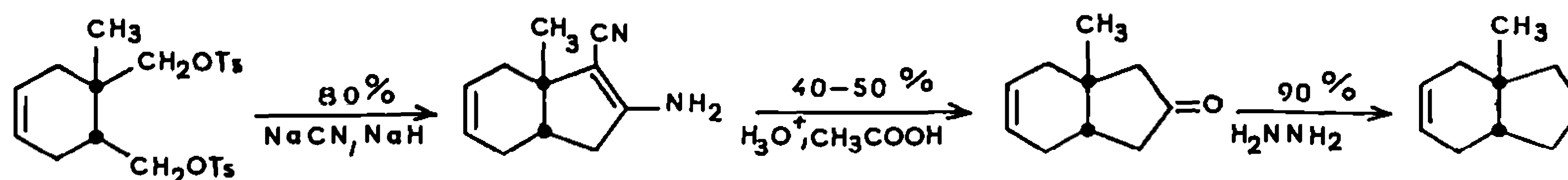


Schéma II.

Plusieurs preuves permettent d'établir avec certitude la structure de l'oléfine obtenue par ces deux processus :

a. Les données spectrographiques :

Infrarouge : Solvant CCl_4.		R. M. N. : Solvant CCl_4. Réf. TMS à 60 Mc (δ en parties par million; J, largeur à mi-hauteur en c/s).	
ν(—C=C—)	ν(=C—H)	Protons oléfiniques	Protons du méthyle
1 660 cm^{-1}	3 020 cm^{-1}	multiplet mal résolu	singulet
		$\delta = 5,53$	$\delta = 0,97$
		$i = 2$, J = 5	$i = 3$

b. L'analyse chromatographique en phase vapeur (CPV) (Carbowax à 90°) présente un seul pic de temps de rétention : 7 mn.

c. La dégradation oxydante de 2 conduit à l'acide méthyl-1 cyclopentane diacétique-1.2 *cis*, F 180° ([4]).

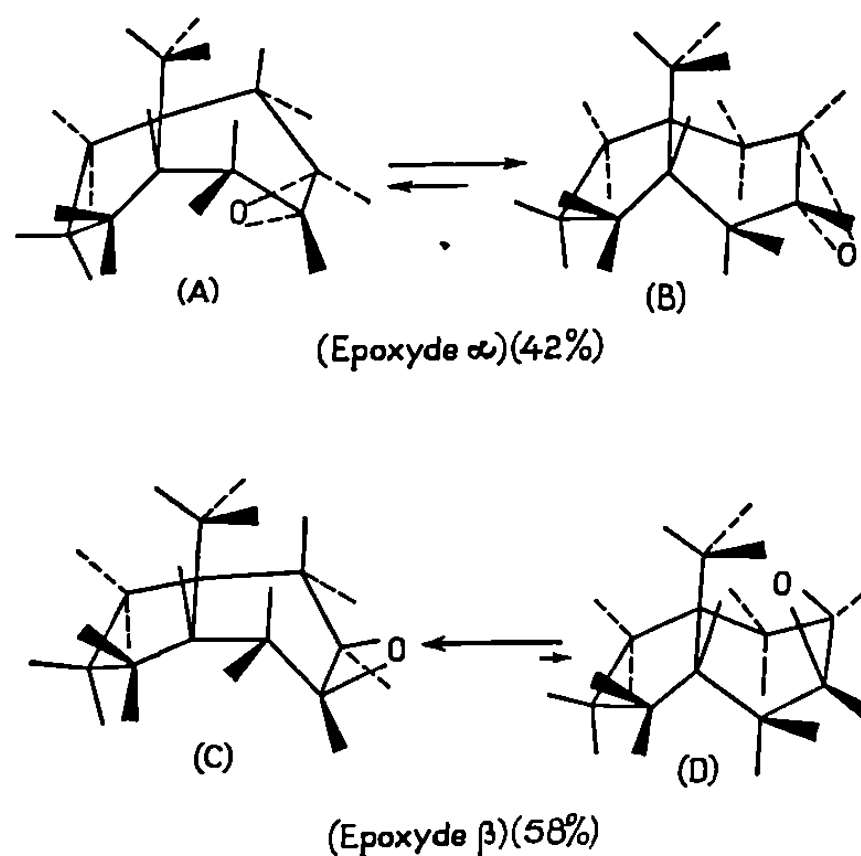
d. L'hydrogénation catalytique de 1 (Pd/CO_3Ca, acétate d'éthyle) conduit à une cétone identifiée à la méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonanone-3 *cis* ([5]). $É_{10}$ 110°; temps de rétention en CPV (Carbowax, 170°) : 7 mn; infrarouge (CCl_4), ν(C=O) 1745 cm^{-1}, $\nu(CH_3)$ 1370 cm^{-1}; R. M. N. (CCl_4), $\delta(CH_3)$: $1,12.10^{-6}$.

STÉRÉOCHIMIE DE L'ÉPOXYDATION DU MÉTHYL-1 BICYCLO (4.3.0) NONÈNE-3 *cis*. — L'oléfine 2 a été époxydée par l'acide paranitroperbenzoïque en milieu chloroformique. Nous avons obtenu un produit, $É_{17}$ 100°; F 31°; infrarouge (CCl_4), ν(>C—O—C<) 1060, 1265 et 1320 cm^{-1}.

Analyse : $C_{10}H_{16}O$, calculé %, C 78,94; H 10,52; O 10,52; trouvé %, C 78,76; H 10,72; O 10,81.

La CPV (Carbowax à 130°) du produit obtenu indique la présence dans un rapport 58/42, de deux époxydes de temps de rétention : 13 mn 15 s et 12 mn, auxquels nous avons attribué respectivement les configurations α et β grâce au spectre R. M. N. du mélange.

Par l'intégration de surface des signaux du méthyle, nous pouvons identifier le pic (41-43 %) à $\delta = 56{,}5$ c/s (J = 1,6 c/s) à l'époxyde de temps de rétention en CPV : 12 mn et le pic (57 %) à $\delta = 58{,}5$ c/s (J = 1,1 c/s) à celui de temps de rétention 13 mn 15 s.



(Epoxyde α)(42%)

(Epoxyde β)(58%)

Les deux données R. M. N. (δ et J) nous ont permis d'attribuer la configuration α à l'époxyde de temps de rétention 13 mn 15 s et la configuration β à celui de temps de rétention 12 mn; en effet :

— D'une part, il est connu que le pont époxydique déblinde les protons qui sont situés près de l'oxygène de cette fonction ([6]); or, seul le méthyle de l'époxyde β satisfait à cette condition. Il semble donc probable que le méthyle le plus déblindé ($\delta = 58{,}5$ c/s) (57 %) correspond à celui de l'époxyde β.

Il faut remarquer que nous avons observé un tel déblindage pour l'époxyde β du méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonène-3 *trans* [$\delta(CH_3)$: 47 c/s pour l'époxyde β et $\delta(CH_3)$: 42 c/s pour l'époxyde α].

— D'autre part, il a été montré par Robinson ([7]) que la largeur de bande à mi-hauteur des groupements méthyle tertiaires en R. M. N. est d'autant plus grande que le nombre de couplages CH_3—H disposés en « W » ou en « M » est plus important. Or, la conformation la plus stable est B pour l'époxyde α (dans A il existe une interaction stérique entre le pont époxydique et les méthylènes du cyclopentane) et C pour l'époxyde β (interaction stérique entre le pont époxydique et le méthyle dans D).

La conformation B présente un couplage CH_3—H en M de plus que la conformation C, ce qui doit se refléter par $J_{(CH_3)}\alpha > J_{(CH_3)}\beta$. Ceci nous permet de confirmer la configuration α de l'époxyde pour lequel le méthyle présente en R. M. N. un pic à $\delta = 56{,}5$ c/s (42 %) (J_α 1,6 c/s > J_β 1,1 c/s).

La prédominance d'époxyde β s'explique par une attaque du côté α gênée par le cycle pentagonal dans la conformation la plus stable du méthyl-1 bicyclo (4.3.0) nonène-3 *cis* [8].

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) E. D. Bergmann et A. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, p. 221.
(2) J. J. Bloomfield et P. V. Fennessey, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2273.
(3) S. Baldwin, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3290.
(4) P. Sorm, Z. Sornova et L. Sedwy, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1947, p. 554.
(5) R. Fraisse-Jullien, C. Fréjaville et V. Toure, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4444.
(6) K. Tori, K. Kitahonski, Y. Takano, H. Tanida et T. Tsuji, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 559.
(7) M. J. T. Robinson, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1685.
(8) J. C. Jallageas et E. Casadevall, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 449.

(*Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 82,*
Faculté des Sciences de Montpellier,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des solutions. Solutions électrolytiques : pression osmotique et densité.* Note (*) de M. **Jacques Duclaux**, Membre de l'Académie.

La relation, déjà signalée, entre la pression osmotique et la densité, est étendue à six électrolytes, et semble générale. Une nouvelle relation entre la pression et le volume de l'hydrate permet de diminuer d'une unité le nombre des paramètres nécessaires à la description d'une solution et mène à une conception générale, vérifiée quantitativement, fondée sur la pression négative de l'eau.

Comme il a été indiqué antérieurement ([1]) la solution est considérée comme une juxtaposition de trois éléments; les molécules dissociées, unies à des molécules d'eau pour former ce que nous appellerons simplement l'*hydrate*, de densité d_1 : l'eau en excès, et le sel non dissocié de densité d_2. Ces trois éléments sont sans action l'un sur l'autre; leurs volumes et leurs masses s'ajoutent pour former le volume et la masse de la solution.

Il a été montré ([2]) que cette conception permet de calculer exactement la densité, connaissant la pression osmotique (l'activité). Le calcul a été fait d'abord pour l'iodure de potassium et le chlorure de sodium. Depuis il a été étendu à quatre autres électrolytes, avec les mêmes résultats satisfaisants. Les différences D entre les densités calculées et les densités observées, pour les concentrations moléculaires C, ne dépassent pas quelques dix-millièmes.

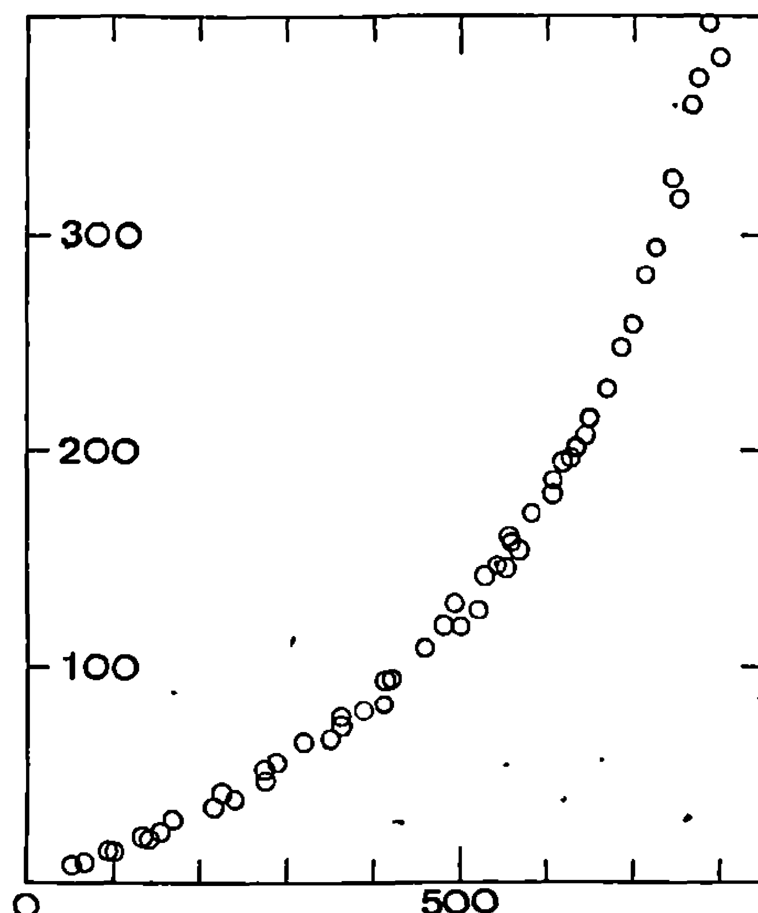
Tableau.

	D moyen (°/₀₀).	C (mol/l).	
KI	0,21	de 0	à 3,7
NaCl	0,27	0	5,1
ClO_4H	0,37	0,5	4,5
NO_3NH_4	0,20	0,5	4,6
$(NO_3)_2Zn$	0,13	0	4,5
$CaCl_2$	0,10	0	3,6

Les différences ne sont pas plus grandes pour les solutions concentrées (plusieurs centaines de grammes par litre) que pour les solutions diluées, et ne sont pas supérieures aux erreurs possibles de l'expérience ou du calcul.

Inversement, si l'on connaît la composition de l'hydrate et sa densité, toutes deux indépendantes de la concentration, on peut calculer la pression osmotique en partant de la densité. La marche du calcul a été décrite pour NaCl ([3]); les chiffres expérimentaux sont retrouvés à 1 % près. Le résultat est le même pour les six électrolytes cités plus haut.

Nous pouvons maintenant faire un pas de plus. Nous admettons qu'il y a dans la solution deux pressions à considérer : l'une est la pression cinétique



Abscisses : volume de l'hydrate en centimètres cubes pour 1 l de solution.
Ordonnées : pression osmotique en atmosphères.

Solutions de NaCl, KI, ClO_4H; NO_3NH_4, $CaCl_2$, Zn $(NO_3)_2$.

positive des molécules dissoutes, l'autre est la pression *négative* du solvant dilaté. La somme est la pression extérieure à laquelle est soumise la solution, c'est-à-dire en pratique la pression atmosphérique.

Cette pression négative est indépendante de la nature de l'électrolyte dissous, puisqu'il n'y a pas d'interaction entre les trois éléments de la solution. Elle ne peut dépendre que de la concentration de l'eau, c'est-à-dire du volume occupé par l'unité de masse. Nous l'appellerons le volume propre de l'eau. Tous les calculs se font sur 1 l, et le volume propre de l'eau est 1 l diminué du volume de l'hydrate, mesuré en centimètres cubes.

Puisque la pression positive de l'électrolyte et la pression négative de l'eau sont égales en valeur absolue, il doit être possible de trouver pour chaque électrolyte une valeur de l'hydratation (volume d'eau fixé par 1 mol-g de sel ionisé) telle que la courbe représentant la pression osmotique en fonction du volume propre de l'eau soit une courbe univer-

selle, indépendante de la nature de l'électrolyte, et exprimant seulement une propriété de l'eau pure.

Cette prévision théorique est vérifiée par la comparaison avec l'expérience. La figure donne les points calculés pour six électrolytes en admettant pour l'hydratation (cm^3 pour 1 mol-g) :

NaCl...........	380	$CaCl_2$...........	600	ClO_4H..........	300
KI.............	300	$Zn(NO_3)_2$.......	550	NO_3NH_4........	300

Tous les points se groupent à proximité d'une courbe commune.

Mais le problème n'est pas complètement résolu et il reste un progrès à faire. Ou bien, dans un certain sens, il est trop bien résolu. Les valeurs de l'hydratation qui ont été employées au calcul des points de la figure sont en partie arbitraires. Nous avons pris pour ClO_4H et NO_3NH_4, 300 et 300; les courbes se superposent aussi bien pour 400 et 400, et pour NaCl et $Zn(NO_3)_2$ avec 345 et 500. Si nous appelons *courbe d'état* celle qui donne la pression négative de l'eau en fonction de sa densité, nous aboutissons à une infinité de courbes d'état, comprises entre certaines limites, entre lesquelles nous n'avons pas le moyen de choisir.

Mais une seule de ces courbes est vraie. Il devrait être possible de la calculer *a priori* en partant de la constitution et des propriétés de la molécule d'eau, en dehors de tout phénomène de dissolution.

Supposons le problème résolu : nous sommes en possession de la vraie courbe d'état. Le nombre des paramètres nécessaires à la description de la solution est diminué d'une unité.

Comme il a été montré nous pouvons déjà calculer la pression osmotique, à toute concentration, connaissant le taux d'hydratation, la densité de la solution et celle de l'hydrate. Disposant d'une relation de plus, nous pouvons éviter l'emploi d'un de ces paramètres et calculer l'activité de la solution, en fonction de sa seule densité, avec un chiffre unique qui exprimera :

— soit le degré d'hydratation, indépendant de la concentration;

— soit la densité de l'hydrate, indépendante aussi de la concentration.

Si nous pouvions connaître la densité de l'hydrate, il ne resterait aucune inconnue, et nous nous trouverions ramenés au cas des gaz, pour lesquels la pression est fonction de la seule densité.

Il semble donc que la conception des liaisons dénombrables dépasse de loin, comme simplicité et efficacité, celle des interactions du type Laplace-Van der Waals. Elle n'a rien à craindre de la comparaison avec l'expérience, car elle ne fait pas un pas sans se tenir d'accord avec elle; et l'obstacle majeur qu'elle rencontre est le manque de données expérimentales dignes de foi. Cet obstacle deviendra presque infranchissable quand nous aborderons l'étude de l'effet Ludwig-Soret, qui pourrait être traité numérique-

ment, sans recours à la thermodynamique, si nous disposions des données nécessaires.

Toutes ces notions seront développées et éclaircies dans une publication plus étendue.

(*) Séance du 1er avril 1970.

(1) J. DUCLAUX, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 117.

(2) J. DUCLAUX, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1875.

(3) J. DUCLAUX, *J. Chim. Phys.*, 1970 (sous presse).

(*École Pratique des Hautes Études,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par la diffraction des électrons de faible énergie de l'adsorption du soufre sur la surface* (100) *du fer*. Note (*) de Mlle ÉVELYNE MARGOT, MM. JACQUES OUDAR et JACQUES BÉNARD, présentée par M. Georges Chaudron.

Des études antérieures effectuées dans ce laboratoire concernant l'adsorption du soufre sur le cuivre ([1]) et le nickel ([2]) ont permis de dégager un mécanisme de formation des couches d'adsorption avec deux états d'adsorption bien distincts :

1° un état précurseur caractérisé par une distribution régulière des atomes de soufre adsorbé sur les sites de coordinance maximale du métal;

2° un deuxième état qui succède au premier, caractérisé par la coexistence dans la couche d'adsorption d'atomes de métal et d'atomes de soufre qui échangent entre eux et avec le substrat métallique des liaisons de nature chimique. La formation de ce composé de surface, ou sulfure bidimensionnel adsorbé, a nécessité une véritable « reconstruction » de la surface originale du métal.

Cette étude concerne l'adsorption du soufre sur la face (100) du fer. La méthode expérimentale, l'appareillage utilisé et le mode de préparation des surfaces ont été décrits antérieurement ([1]).

A la température ordinaire, et sous une pression de 5.10^{-9} Torr, le sulfure d'hydrogène réagit sur une telle surface et une structure de type C (2×2) apparaît. L'intensité et la finesse des taches de diffraction augmentent avec la durée de la réaction, avec la pression du gaz réactionnel ($\rightarrow 10^{-5}$ Torr) et après un traitement thermique sous ultra-vide pendant quelques minutes à 500°C. Dans cette structure on peut admettre que les atomes de soufre sous forme d'ions $S^{=}$ occupent sur la surface du métal un site quaternaire sur deux et que cette phase est non reconstruite. Si à ce stade de la réaction on augmente à 500°C la pression de H_2S jusqu'à 3.10^{-2} Torr, l'élargissement des taches supplémentaires de la C (2×2) indique l'apparition d'un nouvel état d'adsorption mal cristallisé. Pour améliorer la cristallisation, il est nécessaire de remplacer le sulfure d'hydrogène par un mélange de sulfure d'hydrogène et d'hydrogène. L'adsorption était donc poursuivie dans les conditions suivantes : 500°C; pression totale, 5.10^{-1} Torr; rapport $pH_2S/pH_2 = 6.10^{-2}$. Toutes les observations étaient faites à la température ordinaire, après évacuation des gaz de l'enceinte du diffracteur. Après 5 mn de réaction dans les conditions précisées ci-dessus, on observe une nouvelle structure ayant une maille de coïncidence avec la maille de substrat métallique que l'on

peut nommer suivant les notations proposées par Wood [2] : C(22×2) R 45°. Si, à partir de cet état d'adsorption, on soumet la surface à des traitements identiques en ce qui concerne la température, la pression totale, la composition de l'atmosphère et la durée, on obtient successivement après chaque

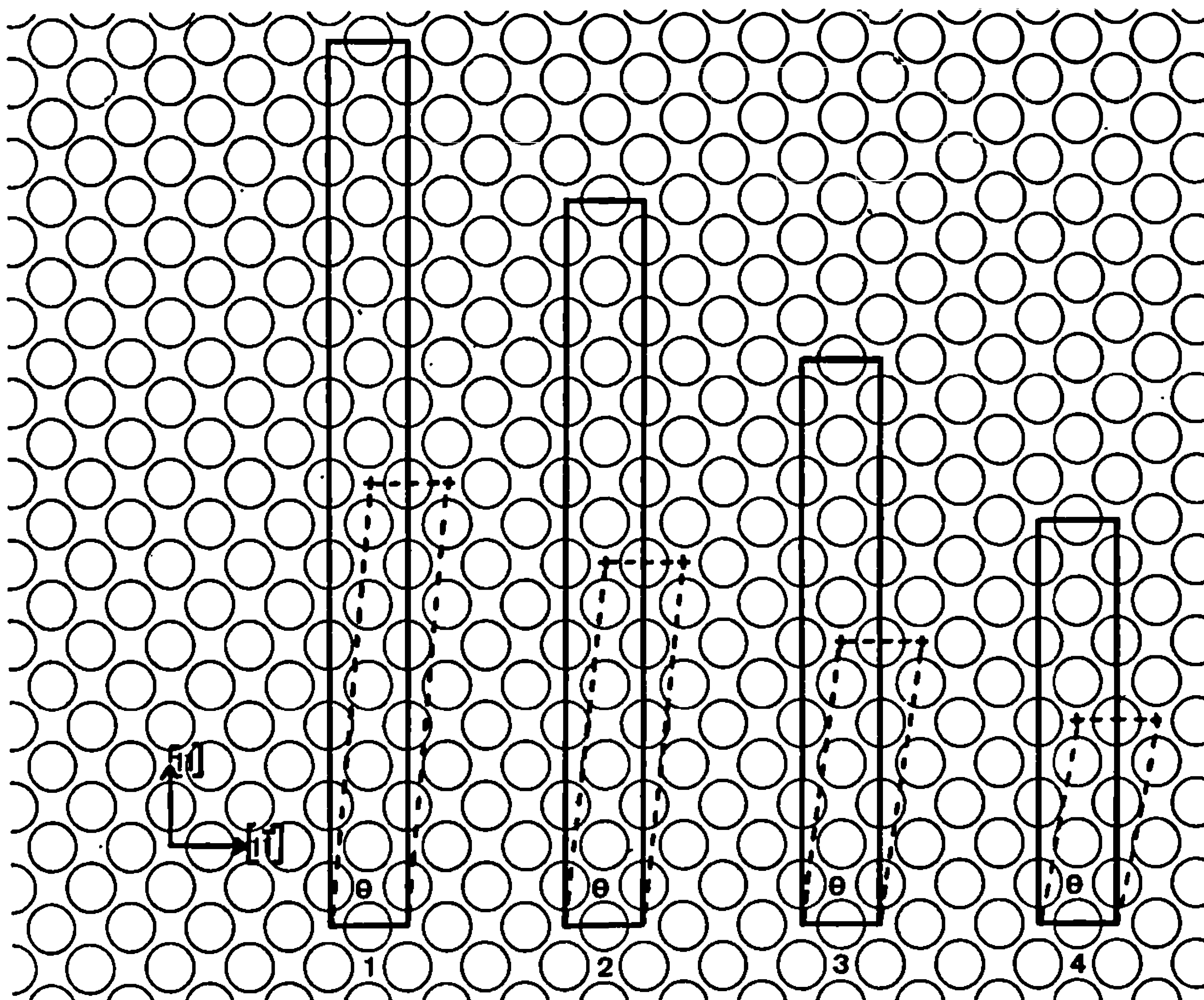
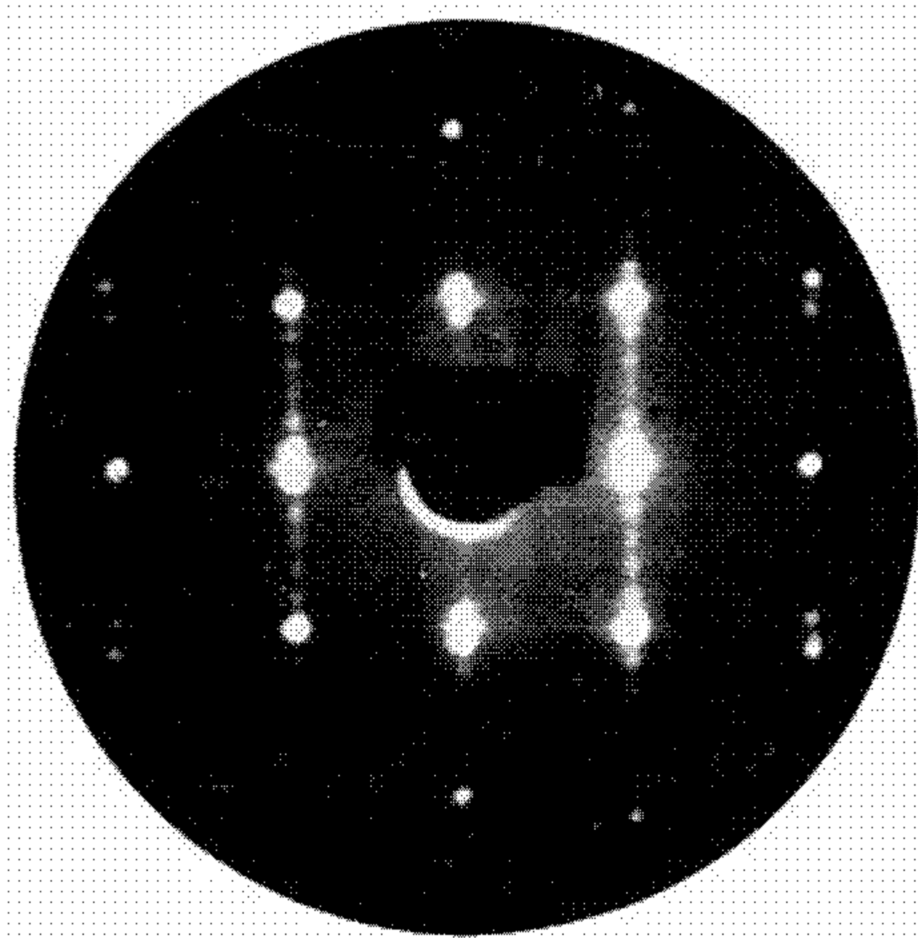


Fig. 1. — Mailles de coïncidence.

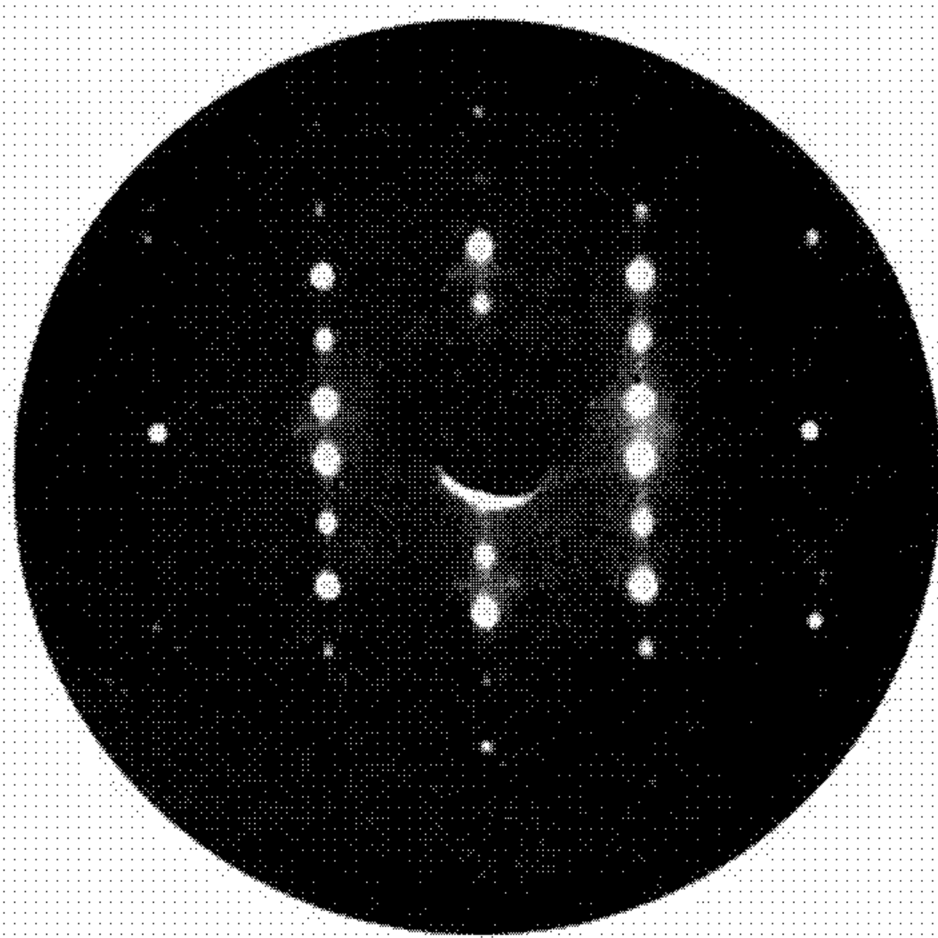
traitement un nouveau diagramme caractéristique d'une nouvelle structure. C'est ainsi qu'apparaissent dans l'ordre après la C (22×2) R 45° les structures C (18×2) R 45°, C (14×2) R 45° et C (10×2) R 45°. Cette dernière structure subsiste lorsque l'on poursuit plus longtemps la réaction d'adsorption. On peut considérer qu'elle correspond à l'état de saturation de la face (100) par le soufre. Sur la figure 1, nous avons représenté pour les différentes structures les mailles de coïncidence entre le réseau de la couche d'adsorption et celui du substrat, et sur la figure 2 les diagrammes caractéristiques des structures C (22×2) R 45° et C (10×2) R 45°.

Explication de la Planche.

Fig. 2. — Diagramme de diffraction à 145 V : A, de la structure C (22×2) R 45°; B, de la structure C (10×2) R 45°.



A



B

Fig. 2.

On constate que la symétrie quaternaire du substrat n'est pas respectée. Comme dans le cas de l'adsorption du soufre sur les faces (100) et (111) du cuivre ([1]), on peut conclure qu'on se trouve en présence d'une structure présentant plusieurs domaines et qu'une légère désorientation (1 à 2°)

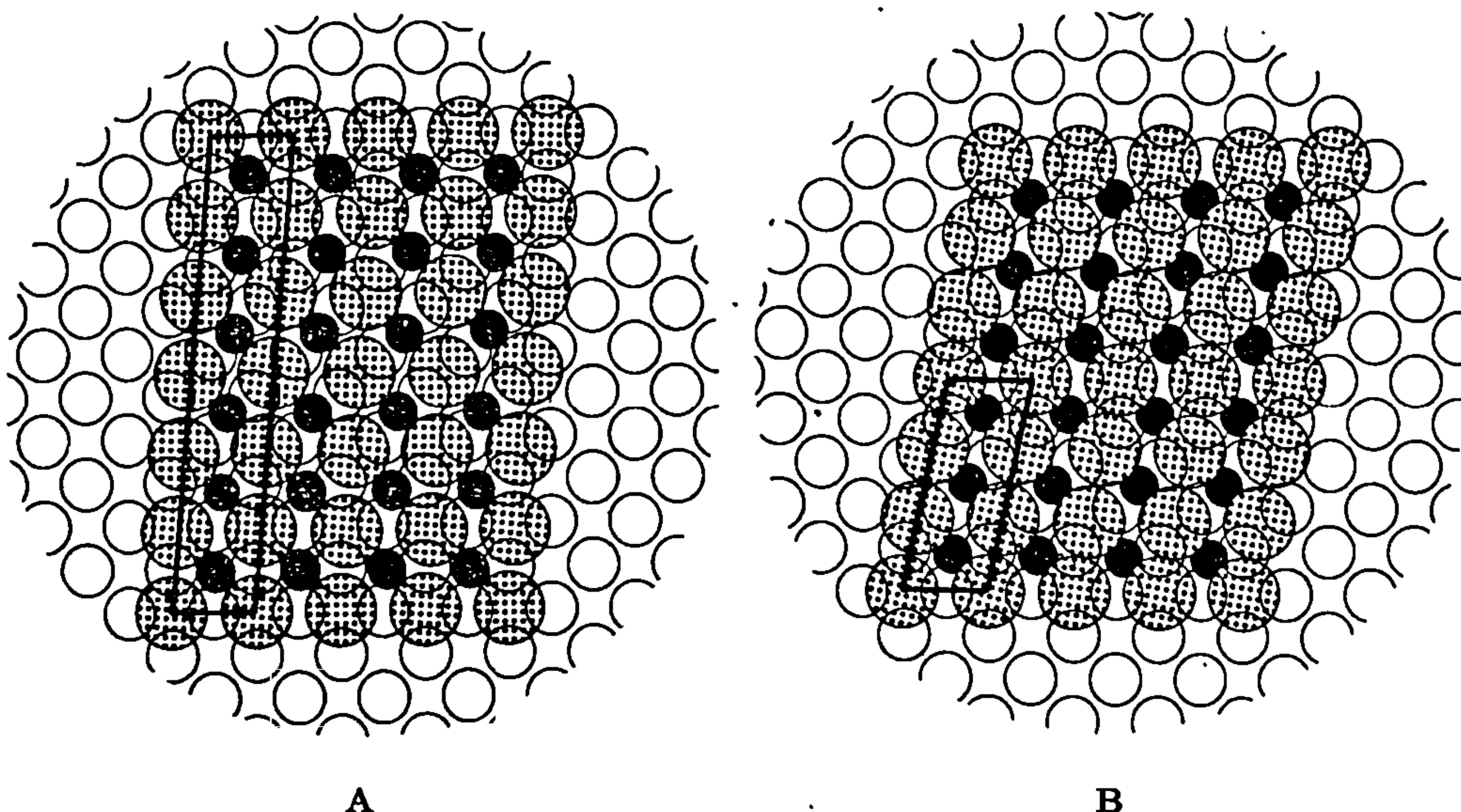


Fig. 3. — Modèles proposés : A, pour la structure C (22 × 2) R 45°; B, pour la structure C (10 × 2) R 45°. Dans le composé de surface, les atomes de soufre sont représentés en grisé et les atomes de fer en noir.

de la surface réelle par rapport à l'orientation du plan (100) a pour effet de favoriser l'apparition de l'un de ces domaines.

A la vue de ces résultats, le mécanisme proposé dans le cas de l'adsorption du soufre sur le cuivre et le nickel semble également valable dans le système décrit ici. On constate en particulier que l'adsorption en site « structure C (2 × 2) » est l'étape initiale de la réaction. On peut envisager que les structures qui apparaissent ensuite sont reconstruites et qu'il s'agit en fait d'un même composé de surface présentant différentes relations d'épitaxie avec le substrat au fur et à mesure que l'on adsorbe davantage de soufre.

La connaissance par détermination radiochimique du nombre d'atomes de soufre adsorbé contenu dans chaque maille de coïncidence nous permet de proposer les modèles ci-contre (*fig.* 3) pour les structures C (22 × 2) R 45° et C (10 × 2) R 45°. A partir des mêmes données expérimentales, on peut, pour chaque structure, imaginer un autre modèle déduit du précédent par des déplacements périodiques de certaines rangées de soufre dans les directions $[\bar{1}1]$ ou $[1\bar{1}]$. Ceci a pour conséquence de rapprocher chaque atome de soufre concerné par ces déplacements d'un site quaternaire du substrat. Le modèle ainsi obtenu pour la C (10 × 2) R 45° (*fig.* 4) a,

contrairement au précédent, les mêmes éléments de symétrie que la maille de coïncidence.

Quel que soit le modèle proposé, les distances minimales soufre-soufre et soufre-fer, que l'on peut calculer approximativement en se référant à

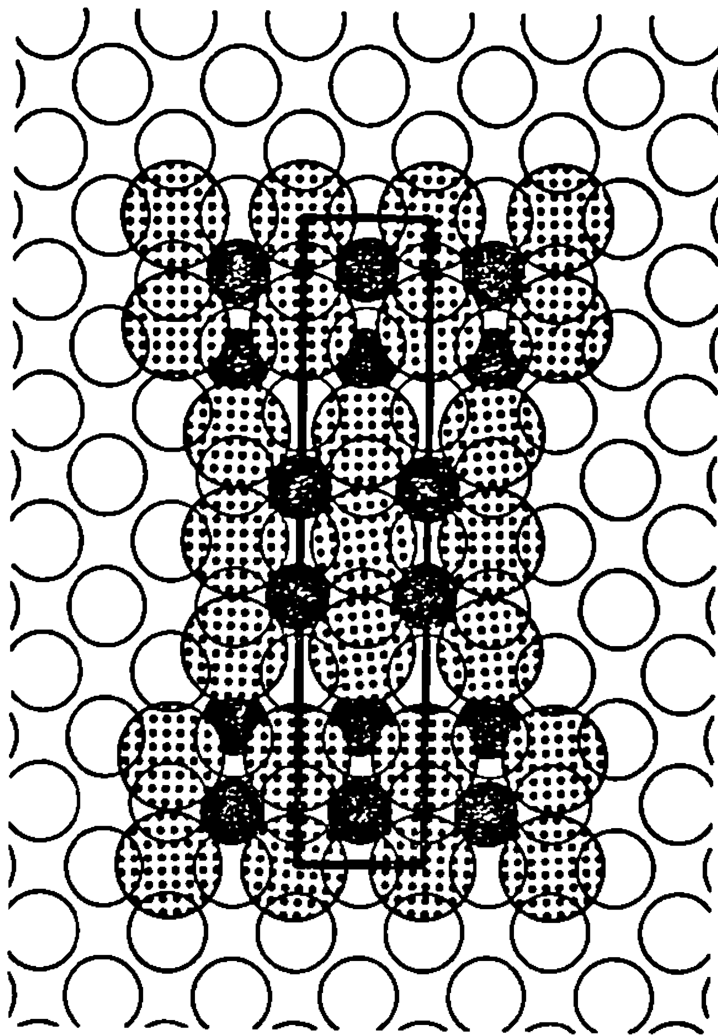


Fig. 4. — Second modèle proposé pour la structure C (10 × 2) R 45°. Dans le composé de surface les atomes de soufre sont représentés en grisé et les atomes de fer en noir.

la maille du substrat, sont très comparables à celles trouvées par Bertaut ([3]) pour le sulfure tridimensionnel FeS, et le caractère ionique de cette liaison paraît assez nettement prononcé.

On trouvera de plus amples détails concernant cette étude dans une publication en cours de parution ([5]).

(*) Séance du 16 mars 1970.

([1]) J. L. Domange et J. Oudar, *Surface Science*, 11, 1968, p. 124; J. L. Domange, J. Oudar et J. Bénard, *Molecular Processes on Solid Surfaces*, Battelle Institute, May 6-11, 1968, p. 353-366.

([2]) E. A. Wood, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 1306.

([3]) E. F. Bertaut, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 79, 1956, p. 276.

([4]) M. Perdereau, *Comples rendus*, 267, série C, 1968, p. 1107 et 1288.

([5]) E. Margot et J. Oudar, C. N. R. S., Colloque international n° 187, 1969 (à paraître).

(Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structures cristallines des solvates du cyanure mercurique et du bromure mercurique avec le tétrahydrofuranne* [1]. Note [*]
de M. MICHEL FREY, présentée par M. Jean Wyart.

Les structures cristallines des solvates $5\,Hg(CN)_2.4C_4H_8O$ et $HgBr_2.C_4H_8O$ ont été déterminées pour interpréter les phénomènes de décomposition orientée des solvates en cyanure mercurique ou bromure mercurique. Les facteurs résiduels sont R = 0,070 et 0,096. On a dans les deux cas un environnement octaédrique des atomes de mercure.

Les cristaux des solvates du bromure mercurique et du cyanure mercurique avec le tétrahydrofuranne et du bromure mercurique avec le dioxanne-1.4 donnent lieu, lors de leur décomposition ménagée, à la croissance de cristaux de bromure mercurique pur et de cyanure mercurique pur orientés par rapport à la matrice du solvate [([2]), ([3])]. Pour vérifier si ces orientations étaient ou non une manifestation de relations structurales étroites entre les solvates et les sels minéraux purs; les déterminations des structures cristallines des solvates ont été effectuées. Une précédente Note a été publiée en ce qui concerne la structure du composé $HgBr_2.2C_4H_8O_2$ ([4]). La présente Note rend compte des résultats obtenus pour $5\,Hg(CN)_2.4\,C_4H_8O$ et $HgBr_2.C_4H_8O$.

Les deux solvates ont été isolés par évaporation de solutions saturées de $HgBr_2$ et $Hg(CN)_2$ dans le tétrahydrofuranne ([5]). Les cristaux se décomposent en dehors de leur solution ou de la vapeur saturante de celle-ci. La détermination de la composition chimique par perte de poids conduit aux formules : $5\,Hg(CN)_2.4\,C_4H_8O$ et $HgBr_2.C_4H_8O$.

Données cristallographiques. — Les caractéristiques de la maille et le groupe spatial de $5\,Hg(CN)_2.4\,C_4H_8O$ ont déjà été indiqués ([2]); celles de $HgBr_2.C_4H_8O$ ont été déterminées par des clichés de précession réalisés sur une chambre étalonnée au préalable.

$5\,Hg(CN)_2.4THF$.	$HgBr_2.THF$.	
$a = b = 13,553 \pm 0,004$ Å	$a = 9,68 \pm 0,08$ Å,	$\alpha = 96°16' \pm 18'$
$c = 10,372 \pm 0,005$ Å	$b = 11,34 \pm 0,12$ Å,	$\beta = 101°42' \pm 23'$
	$c = 4,20 \pm 0,04$ Å,	$\gamma = 108°43' \pm 21'$
$D_{obs} = 2,74 \pm 0,04$	$D_{obs} = 3,33 \pm 0,04$	
$D_{calc} = 2,70$, Z = 10	$D_{calc} = 3,38$, Z = 2	
G. S. : $P\,4_2/mnm$	G. S. : $P\bar{1}$	

450 intensités intégrées pour le composé $5\,Hg(CN)_2.4\,C_4H_8O$ ont été enregistrées à l'aide d'un rétigraphe de Rimsky. Pour $HgBr_2.C_4H_8O$, 591 intensités intégrées ont été obtenues à l'aide de clichés de Weissenberg.

Dans les deux cas les valeurs obtenues ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et d'absorption du cylindre.

Les positions des atomes lourds ont été établies à partir des projections de la fonction de Patterson. Les atomes légers ont été ensuite placés en

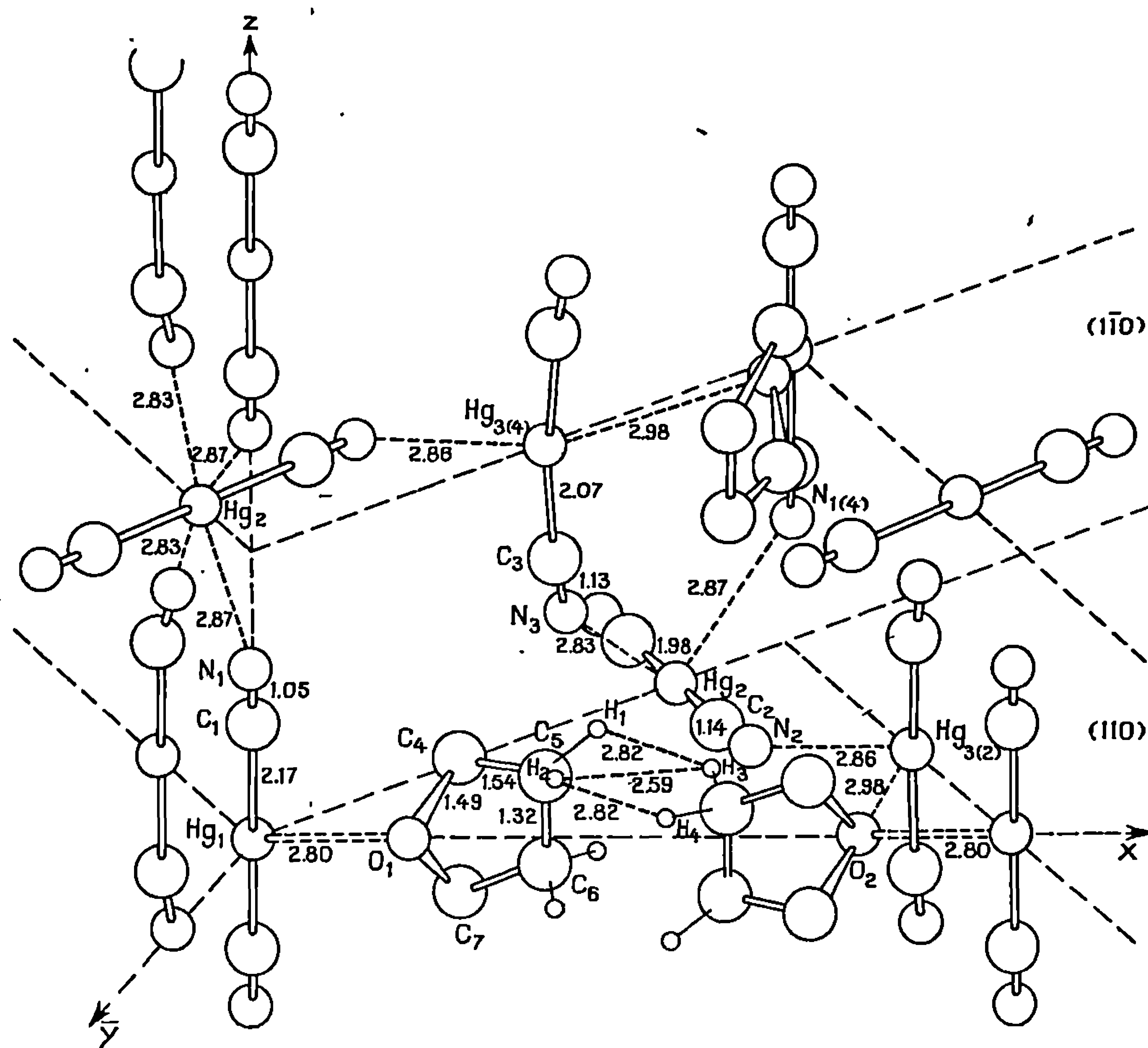


Fig. 1.

fonction des encombrements moléculaires du groupe spatial et des indices de réfraction des cristaux. Toutes les positions des atomes ont été ensuite confirmées par des sections systématiques des séries de Fourier différence perpendiculaires aux axes $\vec{c}$.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes a été conduit en effectuant d'abord des sections de la série différence au niveau de chaque atome et ensuite par une méthode de moindres carrés à l'aide du programme SFLS 5 de Prewitt ([6]).

Les facteurs

$$R = \frac{\sum \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum |F_0|}$$

sont 0,070 pour $5\,Hg(CN)_2.4\,C_4H_8O$ et 0,096 pour $HgBr_2.C_4H_8O$.

Les calculs des écarts types ont été effectués à partir des formules de moindres carrés.

Résultats obtenus. — Les figures 1 et 2 représentent l'arrangement moléculaire pour les deux composés.

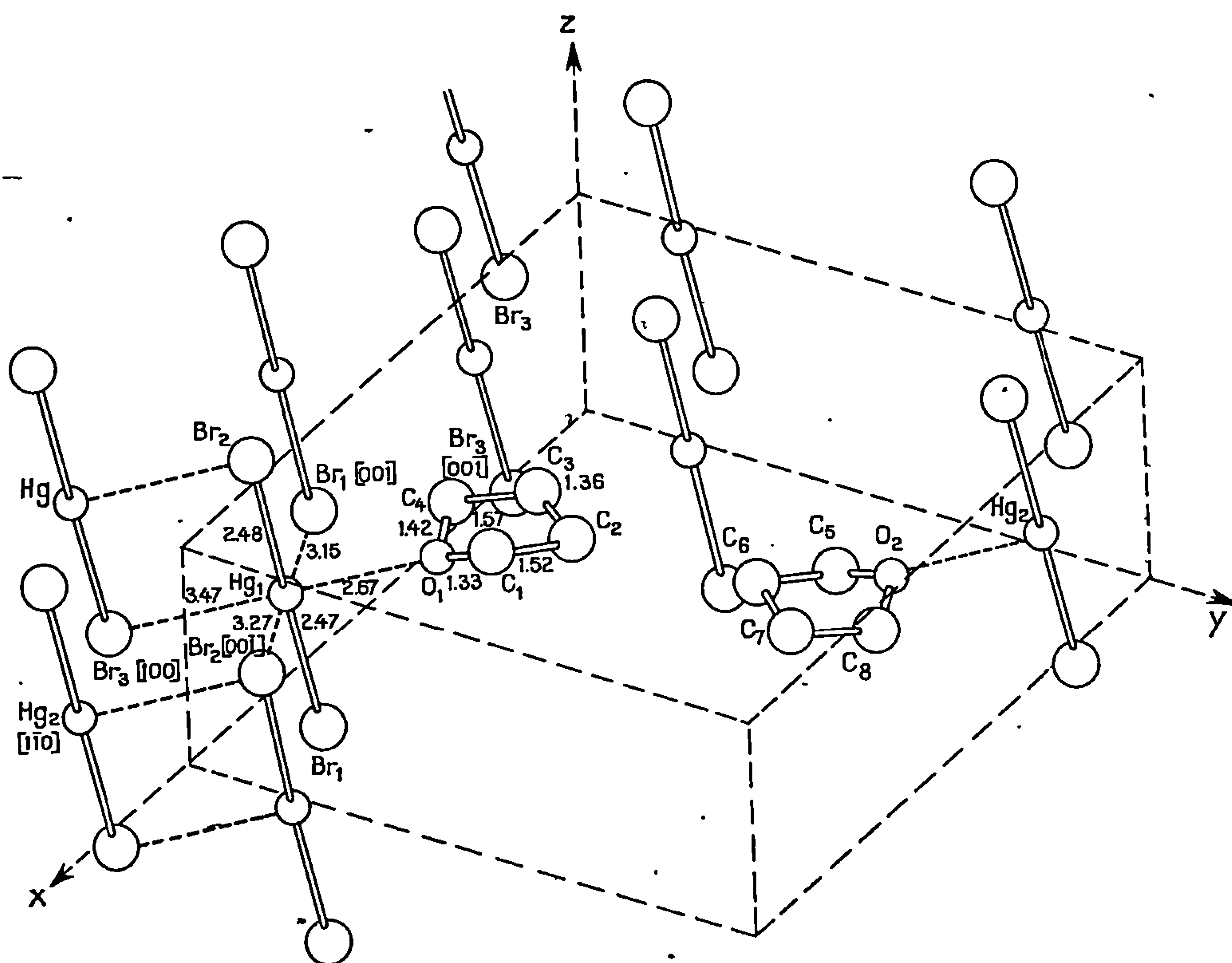


Fig. 2.

Pour le composé 5 $Hg(CN)_2 . 4\ C_4H_8O$ (*fig.* 1) les liaisons intramoléculaires des molécules $Hg(CN)_2$ et C_4H_8O ont des valeurs qui sont dans la limite des 3 σ, celles indiquées dans la littérature [7].

L'environnement des atomes de mercure est octaédrique. Les sommets des octaèdres sont occupés par les deux atomes de carbone de la molécule $Hg(CN)_2$, et, soit par quatre azotes des molécules $Hg(CN)_2$ voisines (Hg_2), soit par quatre oxygènes des cycles tétrahydrofuranne (Hg_1), soit par deux azotes et deux oxygènes (Hg_3). Les liaisons Hg...O = 2,80 ± 0,05 Å et Hg...N = 2,86 ± 0,04 Å; 2,83 ± 0,04 Å; 2,87 ± 0,04 Å sont toutes inférieures aux liaisons Van der Waals. Elles sont prépondérantes pour assurer la cohésion de l'édifice cristallin.

La structure $HgBr_2 . C_4H_8O$ est formée de groupes de deux chaînes $HgBr_2$ parallèles à $\vec{c}$ séparées par des empilements de cycles tétrahydrofuranne (*fig.* 2). Les molécules $HgBr_2$ sont légèrement coudées

(Hg-Br = 2,475 ± 0,010 Å, Br-Hg-Br = 174°6 ± 0°4). Les cycles sont situés dans des plans moyens perpendiculaires à $\vec{c}$.

Les atomes de mercure sont entourés d'un octaèdre dont les six sommets sont occupés, par les deux atomes de brome de la même molécule, par trois atomes de brome de molécules $HgBr_2$ voisines, et par un atome d'oxygène d'un cycle tétrahydrofuranne.

$Hg\ldots Br_1$ [001] = 3,15 ± 0,01 Å, $Hg\ldots Br_2$ [001] = 3,27 ± 0,01 Å,
$Hg\ldots Br_3$ [100] = 3,47 ± 0,02 Å, $Hg\ldots O$ = 2,67 ± 0,08 Å.

La connaissance des structures de ces deux solvates a permis d'interpréter les phénomènes de décomposition orientée de $5\,Hg(CN)_2.4\,C_4H_8O$ et $HgBr_2.C_4H_8O$ en $Hg(CN)_2$ et $HgBr_2$.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) L'ensemble des résultats exposés dans cette Note et les précédentes publications [(2), (3)] résume une partie du travail faisant l'objet d'une thèse de Doctorat ès Sciences physiques qui sera soutenue à la Faculté des Sciences de Caen le 14 mars 1970. L'exemplaire dactylographié du manuscrit de thèse sera enregistré au Centre National de la Recherche Scientifique sous le n° A. O. 4028.

(2) M. Ledesert, M. Frey et J. C. Monier, *Bull. Soc. franç. Minér. Cristall.*, 40, 1967, p. 36.

(3) M. Ledesert, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 534.

(4) M. Frey, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 413.

(5) M. Ledesert, *Thèse*, Caen, 1965.

(6) C. T. Prewitt, *Fortran IV full matrix cristallographic least squares program*, SFLS 5, 1966.

(7) J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1568.

(*Laboratoire de cristallographie-minéralogie,*
Faculté des Sciences,
Esplanade de la Paix,
14-Caen, Calvados.)

PHYSICOCHIMIE. — *Méthode de mesure différentielle du potentiel de surface.* Note (*) de M. **Michel Plaisance** et Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit une méthode différentielle de mesure du potentiel de surface de films d'adsorption utilisant deux électrodes radioactives. Application à un système particulier : bromure d'héxadécyltriméthylammonium aqueux + HCl 1 N.

Une des méthodes classiques de mesure du potentiel de surface dû à un film d'étalement, utilise une électrode radioactive en métal noble, plane, parallèle à la surface de la solution, et placée dans l'air à quelques millimètres au-dessus de celle-ci. On définit le potentiel de surface ΔV par la relation suivante ([1]) :

$$\Delta V = V_f - V_0,$$

où V_0 est la différence de potentiel mesurée en absence de film par rapport à une électrode de référence, et V_f celle avec film.

Cependant, on observe que la différence de potentiel mesurée V peut évoluer avec le temps. Cette variation est attribuée à la contamination de la surface de l'électrode par les molécules de gaz qui constituent l'atmosphère au-dessus de la solution. Le vieillissement de l'électrode de surface dans les conditions expérimentales peut améliorer le résultat sans toutefois le rendre parfait.

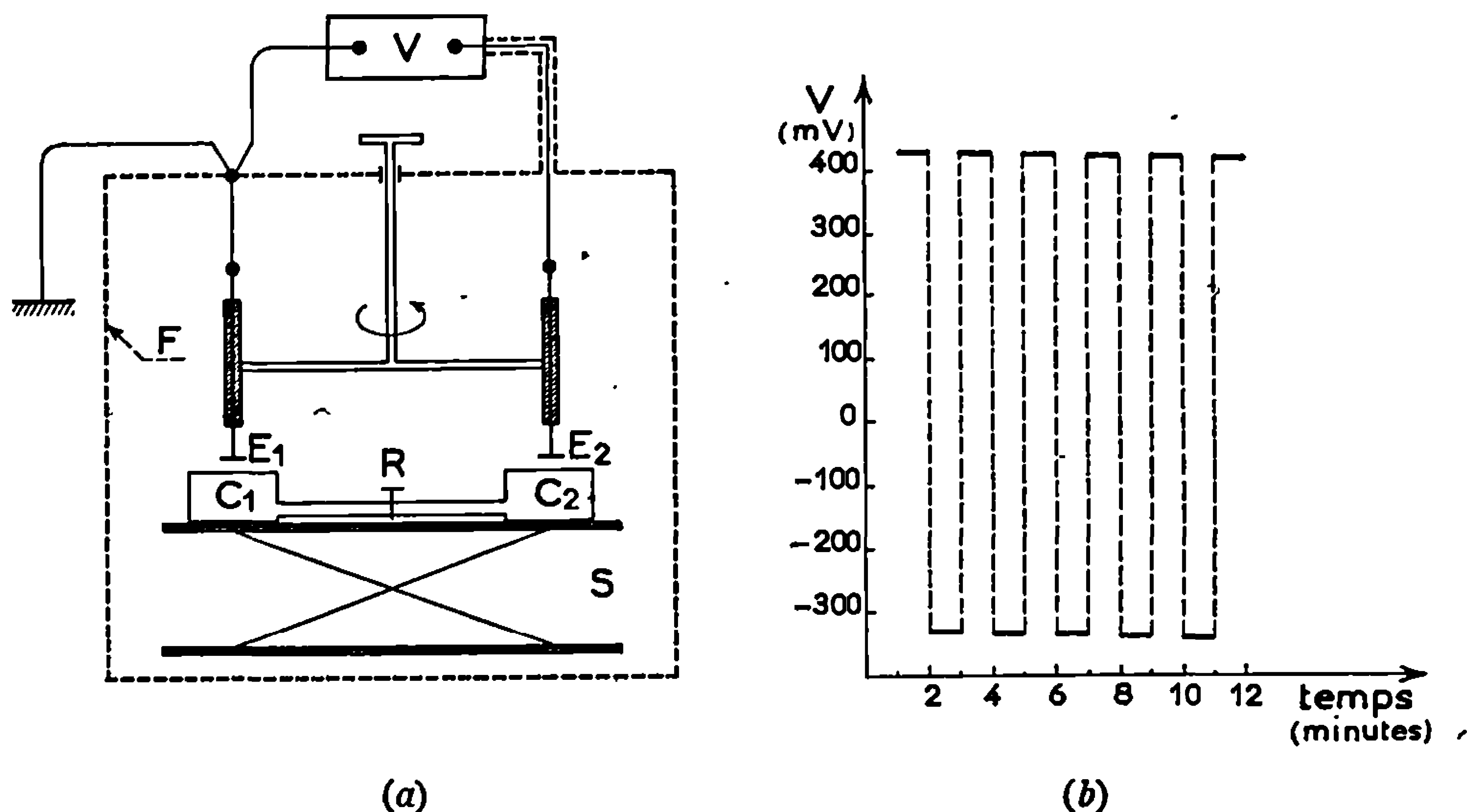
Gaines ([2]) a décrit une technique permettant d'éliminer l'erreur due à la dérive du potentiel propre de l'électrode de surface, applicable aux mesures du potentiel de surface de films étalés.

La technique mise au point par les auteurs s'inspire de celle de Gaines. Elle s'adapte aux mesures de potentiel de surface de films d'adsorption. Elle utilise deux électrodes radioactives et supprime l'électrode de référence plongée dans la solution.

La cellule. — Le récipient contenant les solutions se compose de deux demi-cellules de verre « pyrex » C_1 et C_2 qui communiquent entre elles par l'intermédiaire d'un robinet en « téflon ». L'une des cellules est remplie par l'électrolyte support; l'autre par le même électrolyte additionné du corps tensioactif étudié à la concentration désirée. Pour éviter la diffusion du soluté d'un compartiment vers l'autre, le robinet est fermé. La fine couche d'électrolyte qui se trouve entre les deux pièces du robinet est suffisante pour faire le contact électrique entre les deux compartiments.

Les électrodes. — Deux électrodes radioactives E_1 et E_2 sont utilisées. Elles ont été exécutées en argent doré, sur notre demande, par « The Chemical Centre », Amersham, Angleterre. 0,7 mCi de ^{241}Am est déposé entre deux feuilles d'or très fines, serties sur un disque de 15 mm de diamètre

dont le plan est parallèle à la surface de la solution. Le disque est soudé à une tige de 15 cm de longueur utilisée pourl a connexion électrique et la fixation de l'électrode, par l'intermédiaire d'un manchon isolant en « téflon ». Le porte-électrode prend la forme d'un T renversé. Chaque électrode est fixée à l'extrémité de la barre horizontale du T. L'ensemble, qui reste à une hauteur fixe, est mobile autour de l'axe vertical du T, de telle manière que chaque électrode puisse être placée alternativement au-dessus de



(*a*) (*b*)

Fig. 1.

(*a*) Schéma de l'appareil pour la mesure des potentiel de surface.
(*b*) Exemple d'enregistrement de la différence de potentiel mesurée en fonction du temps.

chacune des demi-cellules. Celles-ci, enfin, sont placées sur un support S mobile verticalement, permettant d'approcher la surface des solutions à 2 ou 3 mm du plan des électrodes. Tout cet appareil est placé dans une cage de Faraday F mise à la terre (*fig.* 1 *a*).

La mesure. — En théorie, le récipient étant rempli et les électrodes placées au-dessus des surfaces, on peut mesurer directement ΔV. Toutefois, deux remarques sont à faire : les électrodes n'ont ni le même potentiel propre, ni la même dérive. Pour éliminer ces deux inconvénients, on enregistre la différence de potentiel entre les deux électrodes en fonction du temps et on permute les électrodes à des intervalles de temps réguliers. On obtient ainsi deux courbes parallèles qui, parfois, peuvent présenter une dérive (*fig.* 1 *b*). La différence entre les valeurs obtenues dans les deux positions ne dépend pas du temps. Elle est égale à 2 ΔV.

La méthode décrite a été mise au point et testée dans le cas suivant. Le potentiel de surface d'un film d'adsorption de bromure d'hexadécyl-

triméthylammonium (CTAB) dissous dans l'acide chlorhydrique 1 N a été mesuré. Les résultats ont été portés en fonction de la concentration C du savon (*fig.* 2 *a*). Parallèlement, la densité superficielle δ a été déterminée par une méthode déjà décrite ([3]), faisant appel aux traceurs radioactifs. Les résultats sont également portés sur la figure 2 *a*. Enfin, la figure 2 *b* montre les variations du potentiel de surface en fonction de la densité superficielle δ.

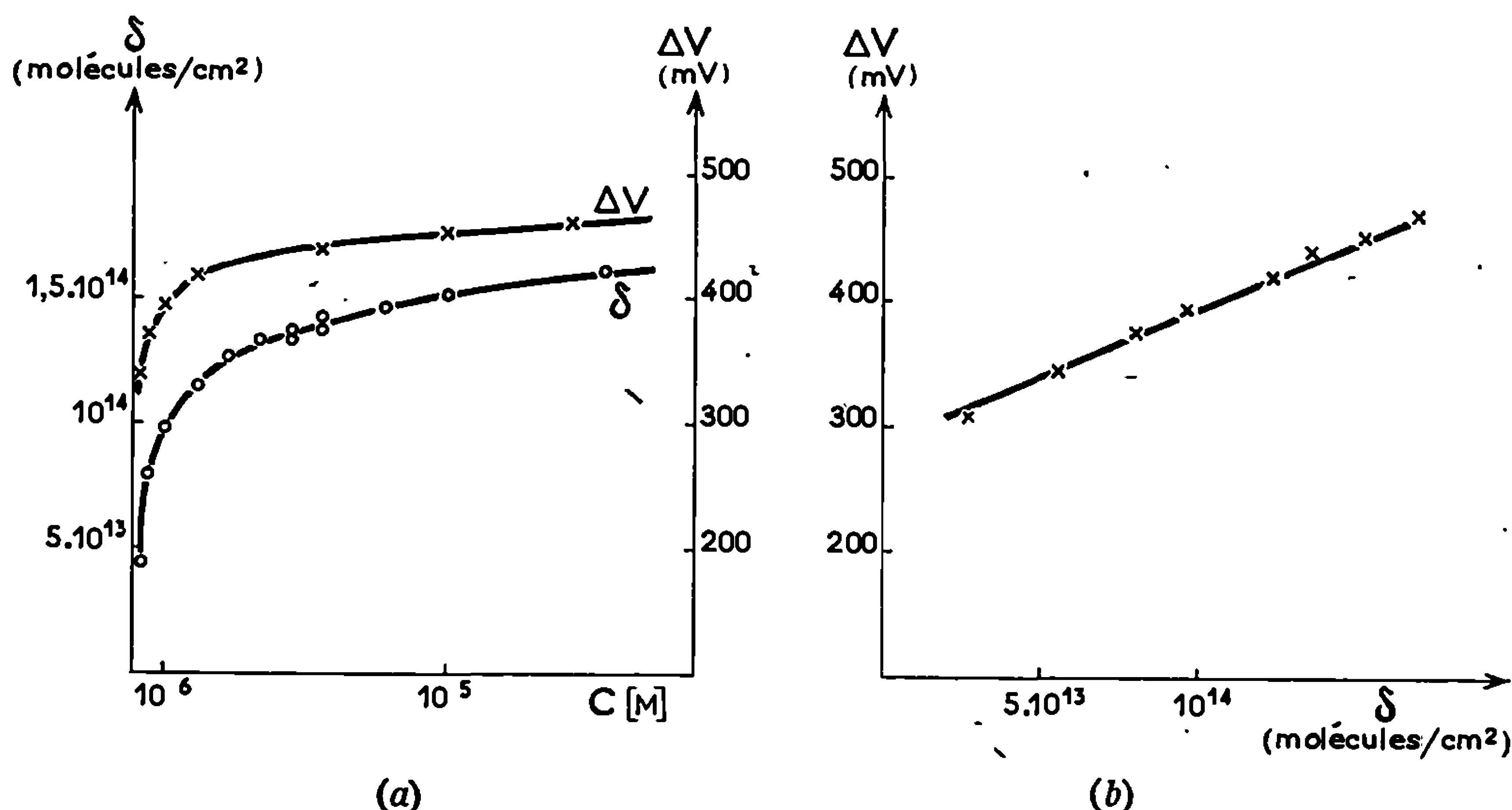


Fig. 2.

(*a*) Variations du potentiel de surface ΔV et de la densité superficielle δ en fonction de la concentration C du CTAB.

(*b*) Variations du potentiel de surface ΔV avec la densité superficielle δ du CTAB.

Dans le domaine étudié, on observe que V peut être exprimé par une relation linéaire. Tenant compte du fait que le film étudié est ionisé, on peut écrire

$$V = \frac{4ed\delta}{\varepsilon} + f(\delta),$$

où d est la distance des plans moyens des charges positives et négatives (couche d'Helmholtz) ([4]), e la charge de l'électron et ε la constante diélectrique de l'eau. Le terme $f(\delta)$ rend compte d'une modification des molécules de la région superficielle de la solution; $f(\delta)$ tend vers une valeur limite pour $\delta > 4.10^{13}$ molécules/cm².

Conclusions. — La méthode que nous venons de décrire permet de mesurer très rapidement le potentiel de surface de films d'absorption.

Elle a l'avantage de ne plonger aucune électrode dans la solution, et en conséquence de ne pas contaminer la surface en impuretés tensioactives. Enfin, elle peut également être appliquée à l'étude des films d'étalement.

(*) Séance du 6 avril 1970.

(1) J. H. SCHULMANN et E. K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.*, A, 130, 1931, p. 284.

(2) J. A. BERGERON et G. L. GAINES, *J. Colloid and Interface Sci.*, 23, n° 2, 1967, p. 292.

(3) M. DE HEAULME, Y. HENDRIKX, A. LUZZATI et L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 9, 1967, p. 1363.

(4) O. STERN, *Z. Elektrochem.*, 30, 1924, p. 508; E. J. W. VERWEY et J. TH. OVERBEEK, *Theory of the stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948; J. T. DAVIES et E. K. RIDEAL, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, 1961; B. E. CONWAY, *Theory and Principles of Electrode Processes*, The Ronald Press Company, New York.

(*Physicochimie des Surfaces et des Membranes,*
Faculté de Médecine,
45, rue des Saints-Pères,
75-Paris, 6e.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Mécanismes de déformation plastique d'un alliage nickel-chrome-niobium trempé de* 1200°C *dans l'eau à* 20°C *puis revenu à* 700°C. Note (*) de MM. **Alain Royer**, et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au début la déformation se transmet par glissement et cisaillement de la matrice et des précipités d'abord quadratiques puis orthorhombiques [(1), (2)]. Lorsque les lamelles du précipité orthorhombique sont suffisamment épaisses, apparaissent des processus de déformation par maclage. Les systèmes de glissement et les plans de macle sont identifiés.

Des lames de quelques millimètres d'épaisseur de l'alliage Ni 80-Cr 12-Nb 8 [(1), (2)] sont soumises à un essai de traction soit à 500°C, soit à la température ambiante, soit à celle de l'azote liquide. Au cours de ces essais de traction, les précipités quadratiques cohérents sont cisaillés (micrographies 1 et 2, planche I) par passage de dislocations parfaites de vecteurs de Burgers respectifs 1/2 [110] et 1/4 ⟨201⟩ qui se dissocient, la première suivant le mécanisme bien connu et la seconde suivant un schéma du type

$$\frac{1}{4}[201] \rightarrow \frac{1}{6}[111] + \frac{1}{12}[4\bar{2}1].$$

La micrographie 3 met en évidence les fautes d'empilement qui résultent de cette dissociation.

Ce mode de déformation est favorisé par le parallélisme des plans de glissement $(111)_m // (112)_p$.

Lorsque les précipités orthorhombiques apparaissent [(1), (2)], la déformation plastique se poursuit encore par cisaillement même à la température de l'azote liquide. L'analyse des traces des plans de glissement (micrographie 4) prouve qu'elle s'effectue sur un plan $(111)_m$ puis sur un plan $(012)_p$. Ces deux plans font un angle d'environ 8° et se coupent suivant une direction de l'interface semi-cohérent $[110]_m$ ou $[100]_p$. Le passage de la dislocation avec conservation de son vecteur de Burgers est possible. La déformation par glissement se fait donc à l'aide des systèmes

$$\frac{1}{2}[1\bar{1}0]_m,\quad (111)_m \quad \text{dans la matrice}$$

$$\text{et}\quad \frac{1}{2}[100]_p,\quad (012)_p \quad \text{dans le précipité}$$

Le glissement est « dévié » au franchissement de chaque interface.

La structure orthorhombique est en réalité un empilement pseudo hexagonal compact ($c/a = 1,66$); le glissement 1/2 [100], (012) est un glissement pyramidal $[\bar{1}2\bar{1}0]$, $(10\bar{1}1)$.

Lorsque l'on poursuit le revenu, les lamelles du précipité s'épaississent et des mécanismes de déformation nouveaux apparaissent car le réseau

de dislocations de l'interface semi-cohérent ne permet plus le passage des dislocations mobiles. La déformation se fait partiellement ou totalement par maclage. Nous avons en effet observé les trois cas suivants : la matrice se macle suivant (111), $[11\bar{2}]$ et les précipités se déforment par glissement (micrographie 5); le précipité se macle et la matrice se déforme par glissement (micrographies 6 et 7); le précipité et la matrice se maclent (micrographie 8). Le maclage de la matrice s'observe même si la traction est effectuée à 500°C. Rappelons que le maclage mécanique des structures cubiques à faces centrées n'avait été observé jusqu'ici qu'à très basse température.

L'analyse des traces des plans de macles observées sur des micrographies électroniques en fond clair et en fond noir, celle des diagrammes de diffraction qui montrent parfois un relâchement des conditions de Laue dans des directions $[211]^*_p$ et $[012]^*_p$ nous conduisent à trois systèmes qui correspondent tous à des plans de macle dont les intersections avec l'interface $(111)_m//(010)_p$ sont très voisines des trois directions $\langle 110 \rangle_m$ du plan $(111)_m$.

Ces résultats expérimentaux sont en parfait accord avec ceux que donne la théorie de Jaswon et Dove ([3]) telle que nous l'avons appliquée à cette structure ([4]). Bien entendu nous avons retenu les maclages qui donnent les plus faibles valeurs du cisaillement $s = 2 \cot g\, 2\varphi$ ou 2φ est l'angle entre les deux plans invariants.

Plans de macles observées..........	(012)	(211)	$(\bar{2}11)$
Cisaillement s calculé...............	0,346	0,337	0,337

Ces trois plans sont précisément des plans $(10\bar{1}1)$ du réseau hexagonal compact.

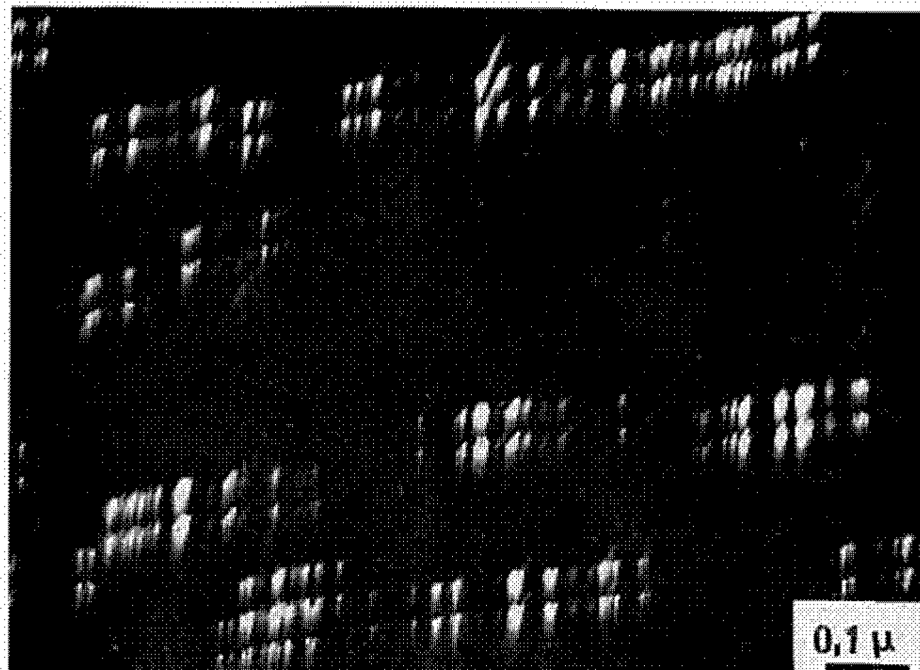
EXPLICATION DES PLANCHES.

Micrographie 1. — Image des précipités quadratiques cisaillées parallèlement au plan $(112)_p$. Fond noir obtenu à l'aide de la réflexion $(200)_p$. Alliage revenu 70 h à 700°C et ayant subi un allongement de 12 % à 500°C.

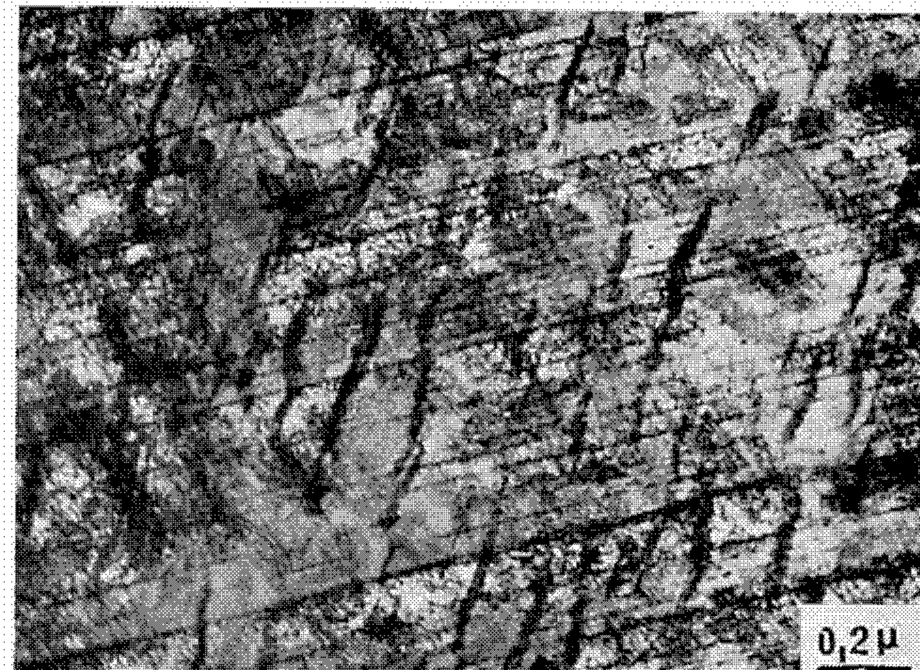
Micrographie 2. — Traces des plans de glissement $(111)_m$ et $(112)_p$. Le cisaillement des plaquettes de précipité quadratique leur confère cet aspect ondulé.

Micrographie 3. — Traces des plans de glissement $(111)_m$ et $(112)_p$. Fautes d'empilement sur les plans $(112)_p$ résultant de la dissociation d'une dislocation de vecteur de Burgers $\frac{1}{4}[201]$. Alliage revenu 70 h à 700°C.

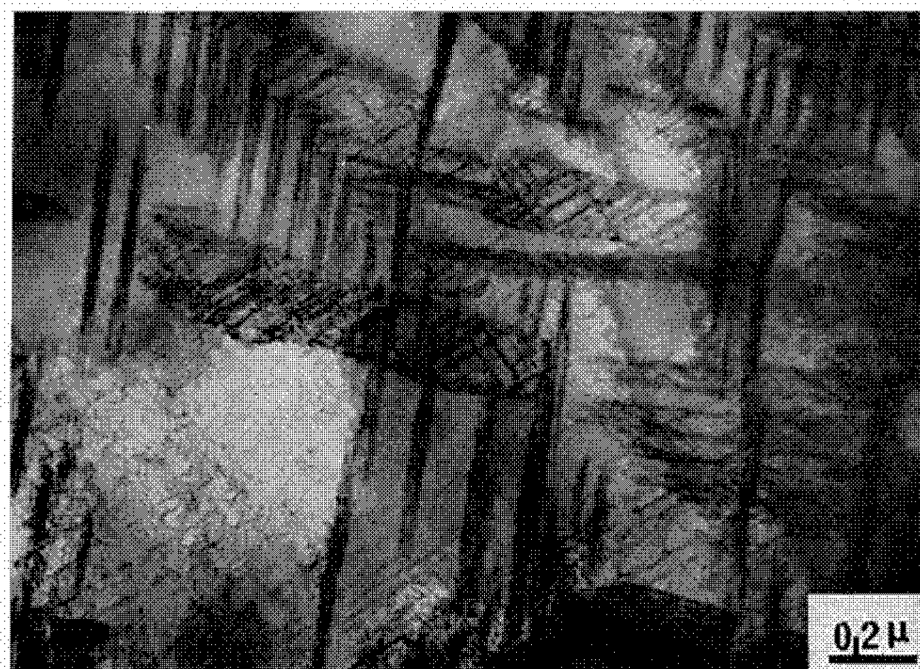
Micrographie 4. — Cisaillement des lamelles de précipité orthorhombique sur un plan $(012)_p$. Traces des plans $(111)_m$ dans la matrice. Alliage revenu 140 h à 700°C et déformé par traction à la température de l'azote liquide.



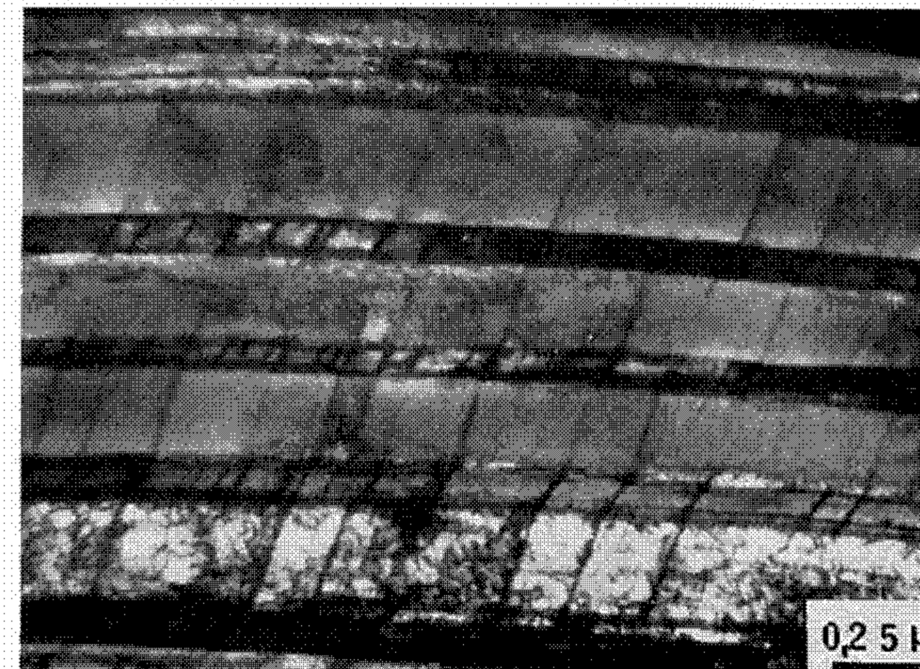
1



2



3



4

M. ALAIN ROYER.



5



6



7



8

Micrographie 5. — Alliage revenu 140 h à 700°C et déformé à la température ambiante. Macles (111), [11$\bar{2}$] dans la matrice.

Micrographie 6. — Alliage revenu 180 h à 700°C et déformé à la température de l'azote liquide. Image en fond noir d'un seul système de macles dans les lamelles de précipité orthorhombique Ni_3Nb.

Micrographie 7. — Echantillon identique à celui de la micrographie n° 6. Image en fond clair montrant deux systèmes de macles dans les lamelles de précipité.

Micrographie 8. — Alliage revenu 180 h à 700°C et allongé jusqu'à la rupture dans l'azote liquide. Micromacles (111) dans la matrice et (211) dans le précipité.

Rappelons que dans le magnésium, on observe un maclage de même type associé à un cisaillement environ trois fois plus important.

Le maclage mécanique détruit l'interface semi-cohérent $(111)_m//(010)_p$ même lorsque la matrice et le précipité se maclent au même niveau car leurs plans de macle ne sont pas parallèles.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) A. Royer et M. Gantois, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 391.
(2) A. Royer et M. Gantois, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 162.
(3) A. Jaswon et D. B. Dove, *Acta Crystall.*, 9, 1956, p. 621.
(4) B. Schmitt, Communication privée.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E. N. S. M. I. M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLURGIE. — *Action des paramètres définissant l'opération de trempe dans un liquide vaporisable sur la résistance critique du dépôt accélérateur du refroidissement.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Chevrier** et **Gérard Beck**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous étudions l'influence de la température initiale de trempe sur la résistance thermique critique ([1]) d'un dépôt d'anhydrite irréversible dans le cas de la trempe dans l'eau à 20°C, dans l'eau bouillante et dans l'azote liquide.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que l'influence d'un dépôt d'une substance de faible conductivité thermique est maximale quand ce dépôt possède une épaisseur bien déterminée qui dépend de sa conductivité thermique. Nous avions effectué cette étude à l'aide de substances organiques qui se décomposaient à basse température, limitant ainsi la température initiale de trempe à la température ambiante. Pour

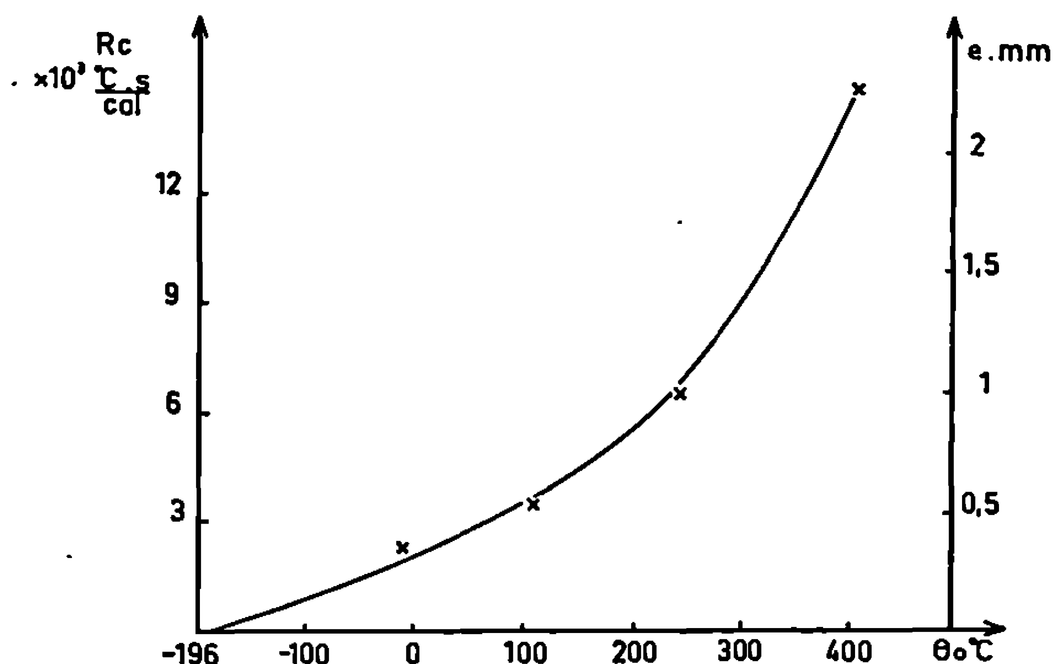


Fig. 1. — Variations de la résistance thermique critique R_c, en fonction de la température initiale θ_0 de l'éprouvette, lors de la trempe dans l'azote liquide.

l'étendre, nous avons recherché, parmi les composés minéraux, une substance de très faible conductivité thermique, facile à déposer sur le métal et stable aux températures élevées. L'anhydrite irréversible, produit de pyrolyse du plâtre ([2]) répond parfaitement à ces conditions : l'épaisseur qui correspond à la résistance critique est de l'ordre de 0,35 mm quand on trempe, depuis la température ambiante, dans l'azote liquide en ébullition; la pyrolyse de l'enduit déposé à la température ordinaire conduit à un dépôt d'anhydrite suffisamment cohérent et adhérant au métal. Il va sans dire que nous entreprendrons une étude systématique de toutes les substances de faible conductivité thermique lorsque nous disposerons des moyens techniques indispensables.

La figure 1 représente les variations de l'épaisseur critique e_c et de la résistance critique R_c de la couche d'anhydrite en fonction de la température initiale θ_0 de trempe dans l'azote liquide. On voit que plus θ_0 est élevée, plus l'épaisseur e_c, donc la résistance critique, est elle-même élevée.

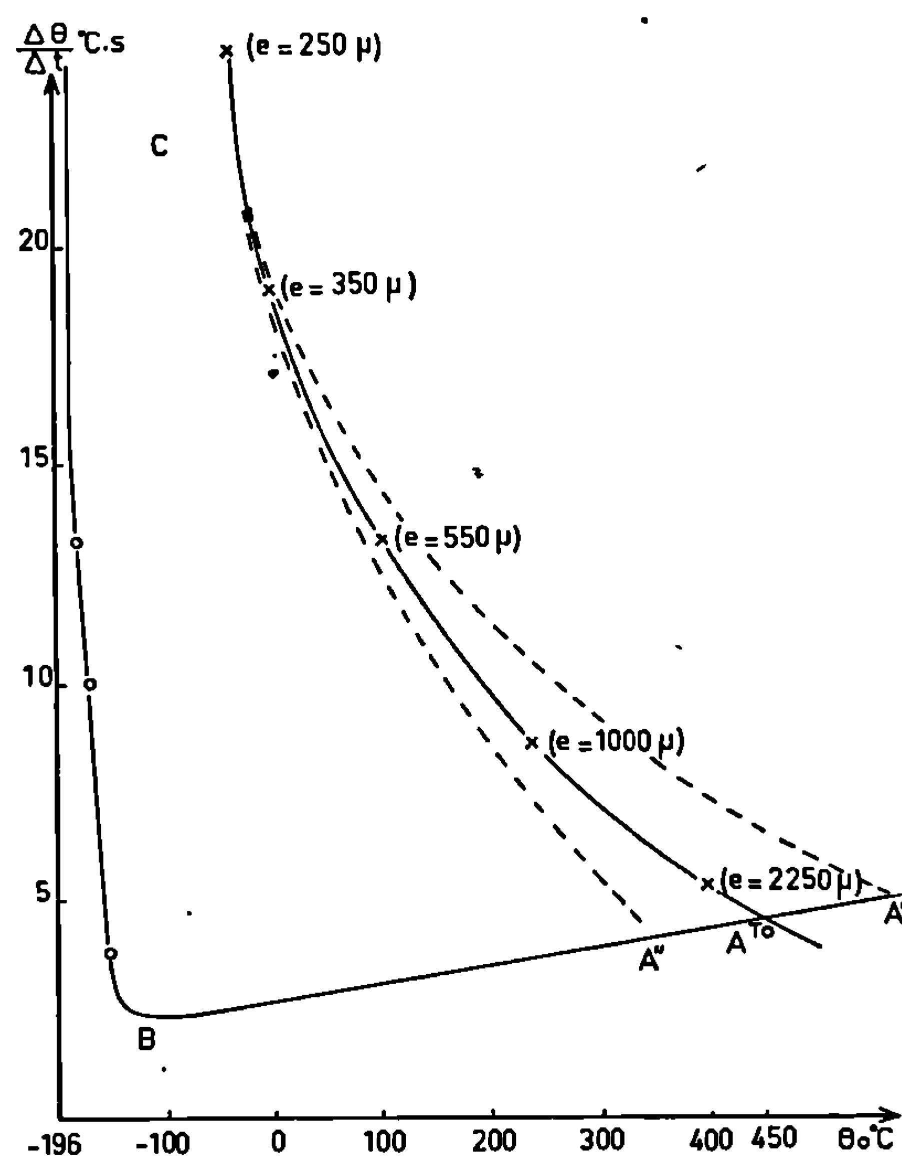


Fig. 2. — Trempe d'une éprouvette cylindrique en nickel, de $\varnothing$ = 10 mm et h = 10 mm, dans l'azote liquide.

Variations de la vitesse moyenne de refroidissement en fonction de la température initiale de trempe θ_0 pour :

AB : l'éprouvette nue, pendant la caléfaction;

BC : l'éprouvette nue, pendant l'ébullition nucléée;

AC : l'éprouvette enrobée d'anhydrite d'épaisseur $e_c = \lambda R_c$;

A'C et A"C : l'éprouvette enrobée d'un dépôt de conductivité thermique différente de celle de l'anhydrite.

Pour une température initiale $\theta_0 = 400\,^{\circ}\text{C}$ on trouve, par exemple, $e_c = 2{,}25$ mm et $R_c = 15{,}5 \cdot 10^3\,^{\circ}\text{C/s.cal}$.

Aux faibles épaisseurs, la résistance critique croît de façon sensiblement linéaire avec θ_0. Aux fortes épaisseurs, la courbe représentant R_c en fonction de θ_0 croît beaucoup plus vite car le dépôt, de plus en plus épais, apporte une chaleur sensible supplémentaire de plus en plus importante.

La figure 2 montre les variations, en fonction de la température initiale de trempe, de la vitesse moyenne de refroidissement $\Delta\theta/\Delta t$ obtenue en l'absence (ABC) et en présence (AC) de dépôts de différentes épaisseurs.

On voit que l'influence du dépôt est très importante aux températures inférieures à la température T_0 définie par l'intersection des courbes AC et AB. Cette température est de l'ordre de 450°C dans le cas particulier de l'azote liquide en ébullition et du dépôt d'anhydrite. Nous avons représenté en pointillés en A'C l'influence d'une substance moins bonne conductrice de la chaleur et en A″C celle d'une substance meilleure conductrice.

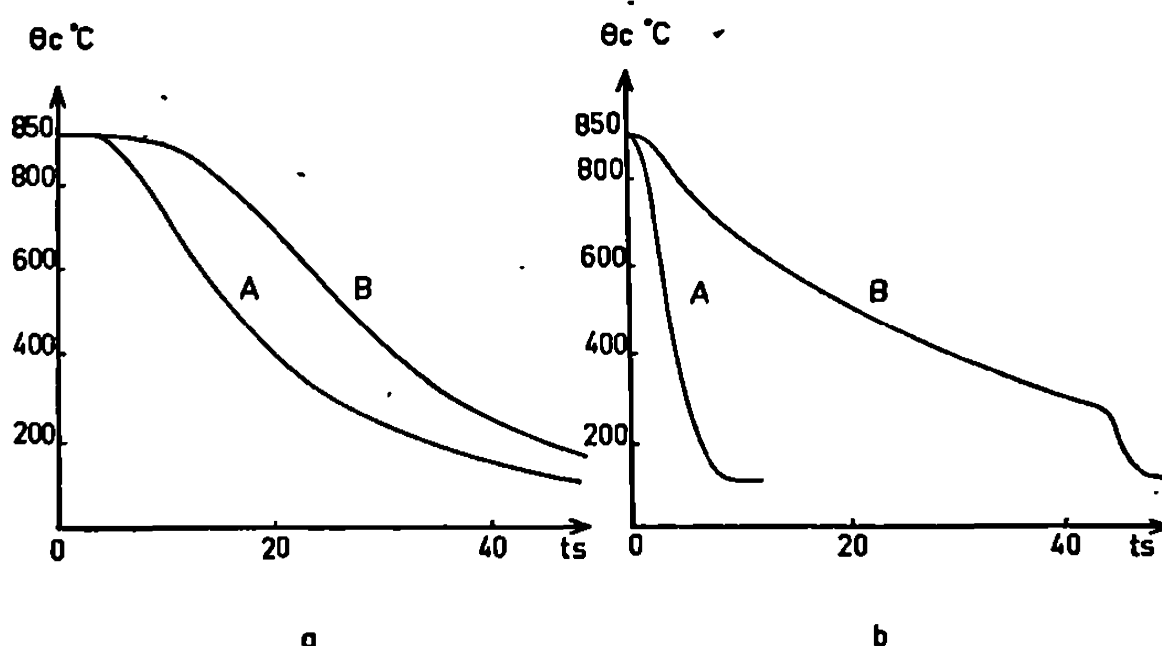


Fig. 3. — Trempe dans l'eau d'une éprouvette cylindrique en nickel.
Variations de la température centrale en fonction du temps.

(*a*) Φ = 60 mm; h = 75 mm; eau à 20°C.
A : éprouvette enrobée de 1 mm d'anhydrite;
B : éprouvette nue.

(*b*) Φ = 10 mm; h = 10 mm; eau à 100°C.
A : éprouvette enrobée de 1 mm d'anhydrite;
B : éprouvette nue.

Le point représentatif de toute trempe réalisée avec le dépôt d'anhydrite est situé dans le domaine CBAC. Si le dépôt a l'épaisseur critique, il se trouve sur la ligne AC. S'il est plus mince, le refroidissement s'effectue en ébullition larvée ([3]) et sa vitesse croît très vite lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. S'il est trop épais, le refroidissement est assuré par ébullition nucléée et l'accroissement de l'épaisseur fait diminuer lentement la vitesse de refroidissement ([1]).

L'application de ce prodédé est intéressante aussi bien dans le cas où la température de transition du liquide est très basse (azote liquide) que dans celui où la température initiale de trempe est très élevée (trempe à l'eau depuis 1500°C) et encore dans le cas où la capacité calorifique de la pièce est assez grande pour assurer une vaporisation en film de longue durée.

La figure 3 permet de comparer les courbes de refroidissement obtenues par trempe, soit dans l'eau froide, soit dans l'eau bouillante avec l'éprouvette nue ou recouverte d'une couche d'anhydrite de 1 mm d'épaisseur.

Il faut noter que tant que la température initiale de trempe n'est pas très élevée, on est obligé, pour des raisons de fabrication et de tenue, d'utiliser des dépôts dont l'épaisseur est nettement supérieure à sa valeur critique.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(¹) J. C. CHEVRIER et G. BECK, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 892.

(²) R. FAIVRE et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 73.

(³) F. MOREAUX et G. BECK, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1207.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude thermogravimétrique de la déshydratation de l'acide polyacrylique.* Note (*) de MM. **Serge Combet** et **Jean Lleras**, présentée par M. Georges Champetier.

Les méthodes de caractérisation physicochimiques des polymères se sont développées ces dernières années vers l'exploitation des méthodes thermiques [(1), (2)] appliquées aux polymères solides. En particulier les études thermogravimétriques dynamiques, c'est-à-dire en montée linéaire de température, permettent de caractériser les dégradations thermiques (3). Elles permettent de calculer les énergies d'activation pour chaque réaction hétérogène de dégradation. Ces méthodes doivent pouvoir se recouper avec des études statiques de thermogravimétrie isotherme. L'inconvénient de cette méthode par rapport à la précédente est la longueur des expériences et la nécessité d'en exécuter plusieurs pour atteindre l'énergie d'activation. Par contre, on a l'avantage d'une définition plus aisée des conditions expérimentales (température de l'échantillon notamment) et du contrôle objectif d'une équation de vitesse (constante de vitesse et ordre) dont la connaissance est de toute façon indispensable dans l'application de la méthode dynamique. De nombreuses études isothermes portent sur la dégradation (3), et d'autre part quelques-unes ayant trait à la déshydratation de certains polymères vinyliques ont donné des résultats totalement divergents. Ainsi sur l'acide polyacrylique (4) on a trouvé un ordre 1, sur l'acide polyméthacrylique (5) l'ordre 2 et sur l'alcool polyvinylique l'ordre 2 avec une équation de vitesse corrigée d'un facteur statistique (6).

Nous avons repris systématiquement l'étude de la thermogravimétrie de l'acide polyacrylique. En montée de température linéaire se manifestent successivement : départ d'eau adsorbée présente sous forme d'humidité dans l'échantillon, puis déshydratation suivie de décarboxylation. La dépolymérisation n'interviendrait qu'à des températures supérieures à celles utilisées (7) ici. Les mesures sont compliquées par le chevauchement des phénomènes de déshydratation et de décarboxylation. En opérant dans une thermobalance « Ugine » évacuée à 1 Torr ou balayée par un courant d'hélium desséché sur tamis moléculaire 4 Å en billes à — 196°C, nous avons délimité les zones de température où chaque réaction peut être considérée comme pure si la précédente est terminée. Le départ d'humidité qui nécessite une activation très faible est total à une température inférieure à 80°C en quelques minutes. Pour étudier la déshydratation, nous avons piégé les produits volatils de la dégradation dans un tube en U long et étroit plongé dans l'azote liquide. A tout instant de la réaction, il est possible d'isoler une partie du montage comprenant ce piège et un volume étalon reliée à la canalisation à pression constante par un manomètre. Le

réchauffement spontané du piège retiré de l'azote liquide permet d'observer la sublimation fractionnée du dioxyde de carbone d'abord puis de l'eau. Les deux quantités sont ainsi évaluées, nous pouvons dire qu'à une température inférieure à 150°C la déshydratation est une réaction pure à 2 % près ; elle produit des groupements anhydrides décelés par spectre infrarouge, soit en réflexion multiple sur l'échantillon sec, soit par transmission dans KBr ou le nujol (ν voisin de 1800 cm^{-1}).

L'étude de la cinétique hétérogène proprement dite nécessite la définition de l'état physique de l'échantillon. S'agissant d'une réaction avec transfert de masse, il faut obtenir pour ce dernier les conditions les plus favorables possibles. L'acide acrylique est polymérisé dans l'eau par amorçage radicalaire en présence de retardateur [8] (hypophosphite de sodium) à 101,8°C, le taux de conversion étant de 80 %. La solution obtenue diluée et lyophilisée nous donne un solide à texture très poreuse, prenant facilement l'humidité de l'air, ce qui est sans importance d'après ce qui précède. La thermogravimétrie s'opère sur des masses de 25 à 50 mg de solide après dessiccation *in situ*. Seule la déshydratation a été étudiée. Le montage limite la surpression en vapeur d'eau apparaissant lors de la déshydratation à une valeur très basse ($0{,}75 \cdot 10^{-2}$ Torr) pour un dégagement de 1 mg d'eau par minute. Si m_∞ est la perte de masse pour un temps de réaction infini et m la perte de masse au temps t, l'équation de vitesse la plus simple sera fonction de la température par un facteur d'Arrhénius k et de la quantité de groupes carboxyles restant à anhydriser selon

$$(1) \qquad -\frac{dh}{dt} = k\,\mathrm{F}(h), \qquad \text{avec} \quad h = \frac{m_\infty - m}{m_\infty},$$

où F (h) dépend du processus cinétique. La forme la plus simple adoptée généralement [3], quoique sans justification théorique dans le cas de ces cinétiques hétérogènes, est

$$(2) \qquad \mathrm{F}(h) = h^n,$$

où n est l'ordre de la réaction.

Le dépouillement des expériences selon les équations (1) et (2) par la méthode des moindres carrés fait apparaître le meilleur accord pour $n = 2$ avec une valeur ajustée m_∞ inférieure à m_∞ calculée d'après la stœchiométrie, traduction de l'existence de sites carboxyles isolés [9]. Des résultats typiques à deux températures sont réunis dans le tableau.

TABLEAU.

Température (°C).	Masse de l'échantillon (mg).	m_∞ (mg).	m^*_∞ (mg).	k (mn^{-1}).	Domaine de déshydratation exploité (%).	Durée totale de l'A.T.G. (jours).
136.......	46,5	5,5	3,7	$0{,}46 \cdot 10^{-2}$	de 5,5 à 73	6
136.......	41,0	4,725	3,6	$0{,}46 \cdot 10^{-2}$	de 0 à 74	6
113.......	44,0	5,1875	3,5	$0{,}022 \cdot 10^{-2}$	de 3,9 à 65	18

Les écarts systématiques entre valeurs calculées et expérimentales sont néanmoins significatifs et nécessitent certainement une fonction F (*h*) tenant compte de la topochimie de la réaction. Cependant, les mesures ne peuvent être représentées par un ordre expérimental unité contrairement à un résultat récent ([4]). Mais dans ce cas l'échantillon soumis à pyrolyse était sous forme de grains sphériques obtenus par polymérisation du monomère en solution benzénique agitée à l'ébullition et amorçage radicalaire (peroxyde de benzoyle). Malgré le balayage d'azote utilisé, la diffusion devrait avoir une influence prépondérante, l'eau étant produite à l'intérieur du grain, et on pourrait s'attendre à une loi de vitesse parabolique. Néanmoins, nous avons effectué une thermogravimétrie isotherme à 142°C sur un échantillon d'acide polyacrylique préparé dans des conditions similaires à celles de la référence ([4]), et les résultats s'accordent à nouveau avec un ordre 2 sur un domaine de déshydratation de 5,7 à 72 %. Le dégagement de vapeur d'eau doit être plus aisé à partir d'une structure solide obtenue par lyophilisation où les chaînes macromoléculaires présentent certainement l'état solide le moins compact que l'on sache préparer. C'est donc l'état pour lequel il est le plus probable que le phénomène limitant la vitesse soit la réaction de déshydratation elle-même. Nos résultats sont d'ailleurs, en ce qui concerne l'ordre apparent, en accord avec ceux relatifs à la déshydratation de l'acide polyméthacrylique ([5]). Il semble donc que les hypothèses sur les mécanismes de réaction de deux groupes carboxyles dans l'acide polyacrylique ([4]) soient fondées sur des arguments expérimentaux inadéquats.

(*) Séance du 6 avril 1970.

([1]) M. Harmelin, *Chim. Anal.*, 51, 1969, p. 321-330.

([2]) P. E. Slade Jr et L. T. Jenkins, *Techniques and methodes of polymer evaluation*, I, *Thermal Analysis*, éd. Marcel Dekker, 1966.

([3]) *Ibid.*, chap. 3 et 4.

([4]) A. Eisenberg, T. Yokoyama et E. Sambalido, *J. Polymer Sci.*, 1969, Part. A-1, 7, p. 1717-1728.

([5]) D. H. Grant et N. Grassie, *J. Polymer Sci.*, 1, 1960, p. 125-134.

([6]) B. Kraesche, Krischer et H. J. Heinrich, *Chem. Ingr. Tech.*, 32, 1960, p. 598-605.

([7]) G. Champetier et L. Monnerie, *Introduction à la Chimie macromoléculaire*, Masson, Paris, 1969, p. 88-92.

([8]) H. M. Rife et A. H. Walker, Brevet U. S. n° 2.789.099, 6 avril 1957.

([9]) P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1518.

(*Laboratoire de Physicochimie ionique et macromoléculaire,*
3, *place Victor-Hugo,*
13-*Marseille,* 3e,
Bouches-du-Rhône.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude de l'évolution de l'oxalate de baryum* $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4, $2H_2O$ *dans une solution de pH déterminé.* Note (*) de Mlle **Chantal Huard**, M. **Jean-Claude Mutin** et Mme **Aline Thrierr-Sorel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'évolution du composé d'addition solide $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4, $2H_2O$, en contact avec une solution aqueuse, a été suivie en fonction du pH. Les deux cas suivants sont distingués :
$1{,}4 < pH < 1{,}7$: formation de l'oxalate $H_2C_2O_4$, $2BaC_2O_4$, $2H_2O$;
$1{,}7 < pH < 11{,}6$: formation des oxalates hydratés du type BaC_2O_4, nH_2O.
Dans ces deux domaines de pH, l'évolution a été suivie en fonction du temps.

Le but de ce travail est l'étude de l'évolution de cristaux ou de poudre d'oxalate $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4, $2H_2O$ (¹) dans des solutions de pH déterminé.

A température ambiante et à l'instant $t = 0$, 1 g de sel 1/1/2, préparé selon la méthode préconisée par l'un de nous (²) est versé dans 300 cm^3 de solution de pH donné. L'homogénéisation de la solution en contact avec la phase solide est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique et maintenue pendant toute la durée de l'expérience.

L'acide oxalique a été utilisé pour réaliser les pH acides et la soude pour les pH basiques. Le pH de l'eau distillée utilisée est voisin de 5. Pour des intervalles de temps déterminés, des prélèvements sont effectués et les différentes phases obtenues sont identifiées par diffractométrie X ($\lambda K_\alpha Cu$), par dosages chimiques (gravimétrie, manganimétrie) et par thermogravimétrie.

Cette étude a mis en évidence les résultats suivants :

(1) $pH \leqq 1$: Aucune modification chimique de l'oxalate 1/1/2.

(2) $1{,}4 \leqq pH \leqq 1{,}7$: Apparition de l'oxalate $H_2C_2O_4$, $2BaC_2O_4$, $2H_2O$ (1/2/2) selon la réaction totale



$$2[H_2C_2O_4, BaC_2O_4, 2H_2O]_s + \text{Sol.} \rightarrow H_2C_2O_4, 2BaC_2O_4, 2H_2O_{sol} + H_2C_2O_{4\,dissous} + \text{Sol}$$

(3) $1{,}7 < pH < 11{,}6$: Formation des oxalates du type BaC_2O_4, nH_2O selon la réaction



$$H_2C_2O_4, BaC_2O_4, 2H_2O_s + \text{Sol.} \rightarrow BaC_2O_4, nH_2O_s + H_2C_2O_{4\,dissous} + \text{Sol.}$$

(4) $pH > 11{,}6$: Le sel 1/1/2 disparaît et l'on observe la formation de carbonate de baryum.

L'évolution dans les domaines (2) et (3) qui correspondent à l'apparition du composé d'addition 1/2/2 et des oxalates du type BaC_2O_4, nH_2O sont étudiés successivement.

TRANSFORMATION (2). — La transformation du sel 1/1/2 en 1/2/2 a été suivie en fonction du temps en utilisant, soit des cristaux de l'oxalate initial, soit une poudre de celui-ci d'une granulométrie d'environ 50 μ.

L'évolution est lente comme le montrent les valeurs du tableau et l'état de division de la souche initiale ne semble pas intervenir. Dans les deux cas, la transformation commence après une durée d'environ 3 h. Lorsque

TABLEAU.

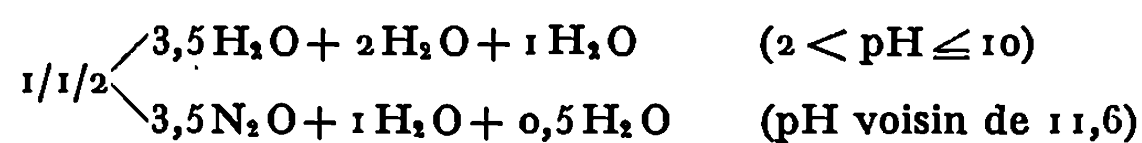
État initial de 1/1/2.	pH initial.	Temps de lavage. 15 mn.	30 mn.	1 h.	3 h.	6 h.	15 h.	24 h.	pH final.
Poudre.....	1,5	1/1/2	1/1/2	1/1/2	{1/1/2 + 1/2/2}	1/2/2	1/2/2	1/2/2	1,4
Cristaux....	1,5	1/1/2	1/1/2	1/1/2	{1/1/2 + 1/2/2}	1/2/2	1/2/2	1/2/2	1,4

la souche est pulvérulente, on observe, avant la réaction proprement dite, la recristallisation de la phase initiale en monocristaux d'environ 1 mm dans leur plus grande dimension, sans qu'il y ait transformation chimique. Ensuite seulement apparaît l'oxalate $H_2C_2O_4$, $2BaC_2O_4$, $2H_2O$ ([3]). La recristallisation observée explique que l'état de division n'intervienne pas dans la transformation puisque dans tous les cas celle-ci s'opère à partir d'un monocristal de 1/1/2. L'observation de ce dernier au microscope électronique à balayage au cours de sa transformation montre les traces des plans de clivage (100) sur les faces cristallines.

— L'étude de l'évolution du pH de la solution montre que celui-ci demeure sensiblement constant au cours de la transformation. La quantité d'acide oxalique libéré par le cristal est en effet inférieure à 0,01 m/l, donc négligeable par rapport à la concentration élevée en acide oxalique de la solution.

— Notons encore que la réaction inverse de celle que nous venons de décrire est possible : en laissant séjourner l'oxalate 1/2/2 dans une solution normale d'acide oxalique (pH 0,82), on fait en effet apparaître l'oxalate 1/1/2. La transformation, également totale, est plus rapide que dans l'autre sens. On peut penser que l'équilibre $1/1/2 \rightleftharpoons 1/2/2$ existe pour une solution de pH compris entre 0,82 et 1,4.

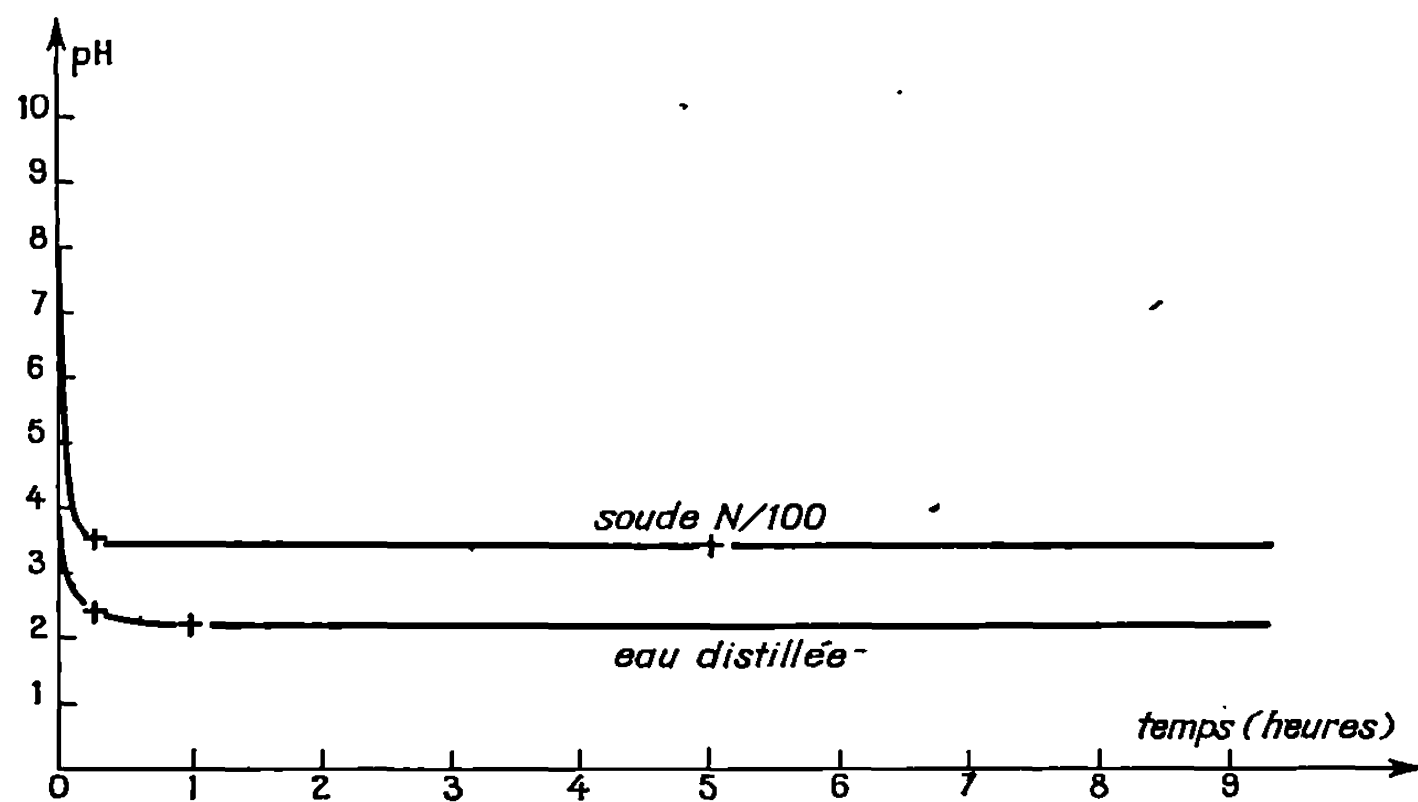
TRANSFORMATION (3). — Dans le domaine de pH > 2, où il y a formation des sels neutres, on observe la précipitation immédiate, quel que soit le pH initial de l'oxalate BaC_2O_4, $3{,}5H_2O$ (qui, instable, dans ces conditions, disparaît au bout de quelques heures) et une cristallisation simultanée plus lente d'autres oxalates selon le schéma suivant :



Contrairement au cas précédent, la libération de l'acide oxalique du sel $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4, $2H_2O$ provoque ici la diminution immédiate du pH qui tend vers une valeur limite 2,2 ou 3,4 suivant les concentrations en électrolytes des solutions initiales (*fig.*).

— Pour ce type de réaction, nous avons également étudié l'influence de l'état de division de la souche initiale : si la transformation est très rapide sur souche pulvérulente, elle l'est beaucoup moins sur monocristaux, ce qui permet de mettre en évidence l'ordre de formation suivant :

— BaC_2O_4, $3,5H_2O$ après quelques minutes;



Variation du pH en fonction du temps.

— BaC_2O_4, $2H_2O$ après quelques heures [4];

— BaC_2O_4, $1H_2O$ encore plus tard, après que tout l'oxalate 1/1/2 ait disparu.

Pour toutes les transformations qui viennent d'être décrites, il nous a paru nécessaire de préciser l'influence de la concentration des ions Ba^{++}. Dans ce but, une série d'expériences a été faite en absence d'agitation, en laissant séjourner les cristaux durant 3 h. dans de l'eau distillée. Les dosages révèlent alors la présence des ions Ba^{++} uniquement au voisinage des cristaux initiaux. Dans ce cas, la formation du sel BaC_2O_4, $3,5H_2O$ n'est pas observée, le dihydrate apparaît très lentement et c'est lui qui est le produit final de la transformation. Le monohydrate n'apparaît jamais dans ces conditions.

Par contre, si la solution est agitée à un moment quelconque, où il reste encore de l'oxalate acide non transformé, le trihydrate précipite à côté du dihydrate.

Il est permis de penser d'après ces expériences qu'une concentration faible en ions Ba^{++} favorise la formation du trihydrate et que la présence du monohydrate dans la phase finale est liée à l'apparition du trihydrate instable; nous préciserons d'ailleurs les relations cristallographiques existant entre ces deux sels dans une prochaine Note.

Enfin, une étude théorique de l'influence du pH montre qu'il n'existe pas de zone de cristallisation sélective des oxalates du type BaC_2O_4, nH_2O sauf pour le dihydrate qui a le produit de solubilité le plus faible.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) Les sels du type $a\,H_2C_2O_4$, $b\,BaC_2O_4$, $c\,H_2O$ seront désignés par l'abréviation *a/b/c* (Commission de Nomenclature de Chimie pure et appliquée, 1965).

(2) A. Thrierr-Sorel et J.-C. Mutin, *Bull. Soc. franç. Minér.-Cristal.*, 91, 1968, p. 210-211.

(3) J.-C. Mutin, C. Huard et A. Thrierr-Sorel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1783.

(4) G. Watelle-Marion, J.-C. Mutin et A. Thrierr-Sorel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 483.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du comportement de l'oxyde de fer lors de sa fusion en atmosphère oxydante.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Coutures**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette Note fait suite à celle publiée précédemment sur l'oxyde cobalteux [1]. En ce qui concerne l'oxyde de fer, Greig et coll. [2] ont signalé autrefois l'existence d'un rochage se produisant lors de la solidification de cet oxyde après fusion en milieu oxydant, mais ces auteurs n'ont pas procédé à un examen approfondi de ce phénomène.

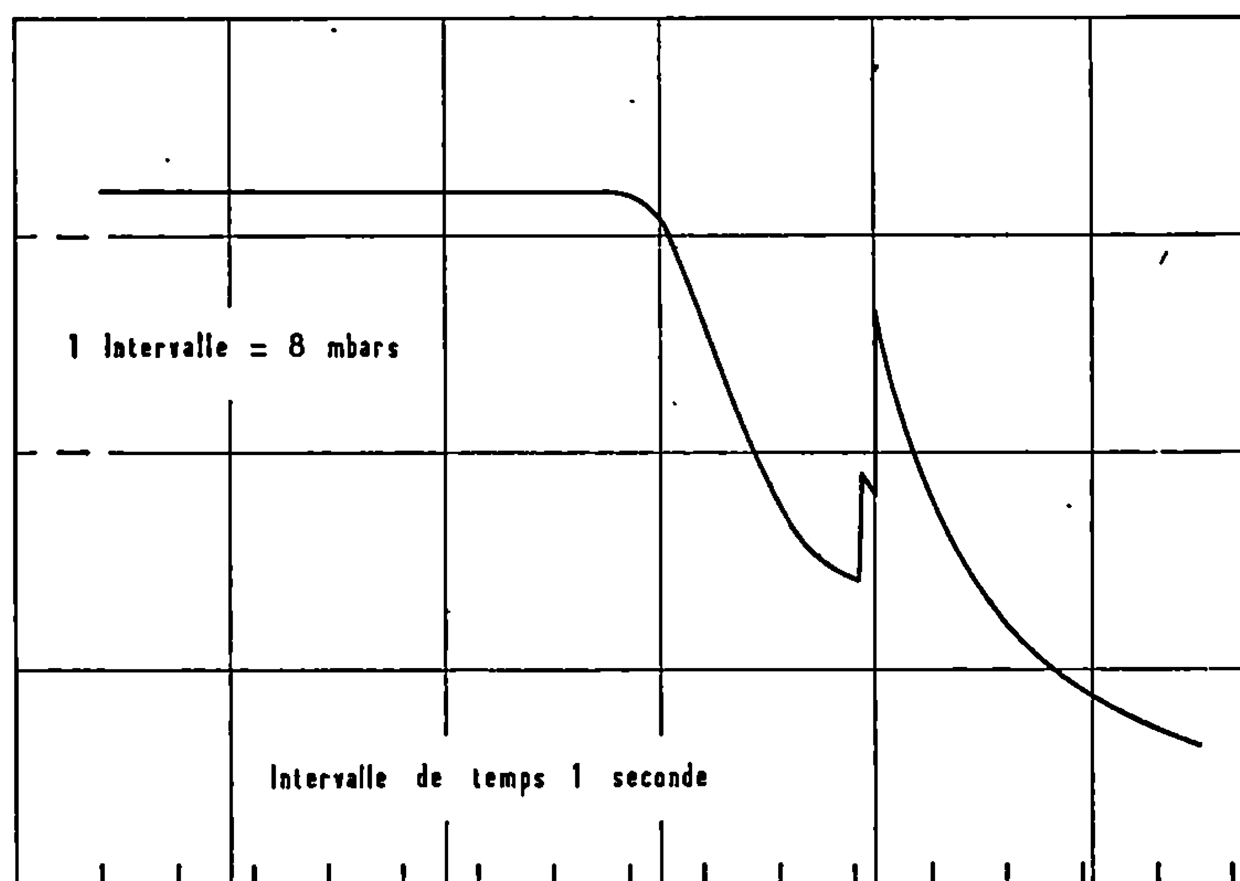


Fig. 1. — Variation de la pression au cours du refroidissement de l'oxyde de fer fondu sous oxygène dans une enceinte fermée.
(Pression de départ : 830 mbars; poids de la pastille : 300 mg.)

L'étude de la variation de la pression d'oxygène au-dessus du produit fondu, réalisée au moyen d'un appareil déjà décrit [1] a permis de mettre en évidence différents phénomènes (*fig.* 1) au moment de la solidification de l'oxyde de fer fondu en milieu oxydant. On observe ainsi une brusque remontée en pression s'effectuant en deux stades et accompagnée de projections (rochage).

L'étude précédente a été complétée au moyen d'une thermobalance fonctionnant à haute température en milieu oxydant. Le support d'échantillon est constitué par un creuset en platine, de 10 mm de diamètre et de 10 mm de profondeur, dans lequel on introduit une pastille de 1 g d'oxyde ferrique, préalablement fondu à l'air au four solaire.

La figure 2 donne un exemple de thermogramme obtenu sous oxygène pour deux températures différentes. On remarque que la fusion de l'oxyde de fer s'accompagne d'un gain de poids important dû à une absorption d'oxygène, ce dernier étant restitué en partie lors de la solidification.

Des essais réalisés à température constante (1873°K) en fonction de la pression partielle d'oxygène (mélanges argon-oxygène) ont montré (tableau I) que le gain de poids lors de la fusion est proportionnel à la racine carrée du pourcentage d'oxygène dans la phase gazeuse. Ceci montre

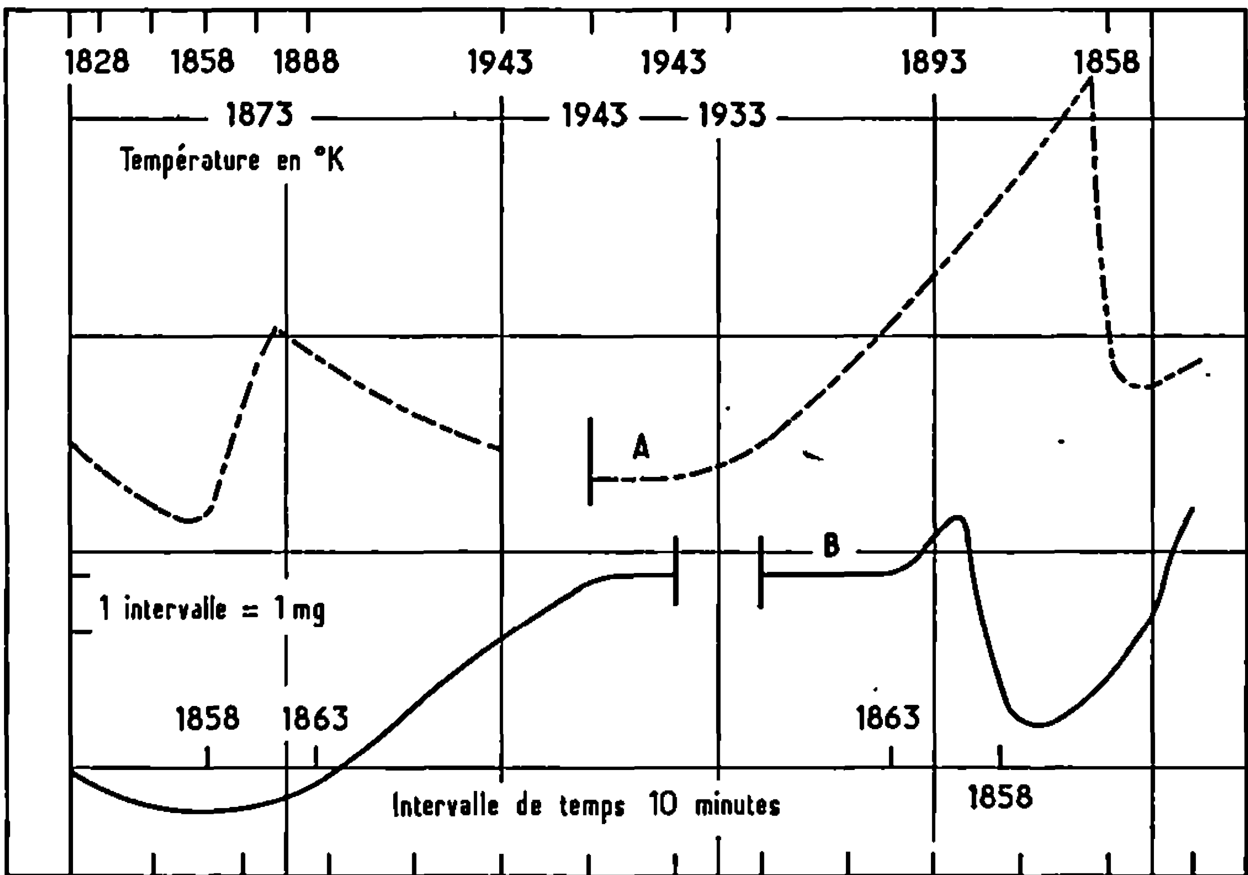


Fig. 2. — Courbes thermogravimétriques de l'oxyde de fer fondu sous oxygène. (Pression : 830 mbars; vitesse de balayage : 5 l/h; poids de l'échantillon : 1 g.)
Courbe A : température de palier, 1943°K;
» B : » » 1863°K.

que l'oxygène est vraisemblablement dissous dans l'oxyde liquide à l'état atomique.

Les courbes de la figure 2 montrent également qu'au-dessus du point de fusion de l'oxyde de fer, la quantité d'oxygène dissous dans le liquide décroît lorsque la température T s'élève. La composition de la phase

TABLEAU I.

Teneur en oxygène O % de la phase gazeuse.	Prise de poids *m* % du produit lors de la fusion.	$\frac{m\%}{\sqrt{O_2\%}}$.	Composition de la phase liquide $\frac{O}{Fe}$ à l'équilibre.
100	0,46	0,0460	1,358
80	0,42	0,0469	1,350
60	0,36	0,0463	1,341
40	0,30	0,0458	1,252
20	0,19	0,0447	1,237

liquide (O/Fe et Fe^{3+}/Fe^{2+}) à l'équilibre sous une pression de 830 mbars d'oxygène à différentes températures est indiquée tableau II.

Les valeurs obtenues sont un peu plus faibles que celles indiquées par Darken et Gurry ([3]). Notons cependant que ces derniers opéraient sous 1000 mbars d'oxygène et par trempe à l'eau.

Afin d'avoir des indications plus précises sur la cinétique de dissolution on a utilisé la méthode suivante : le produit préalablement pesé est fondu sous argon à une certaine température, l'équilibre une fois

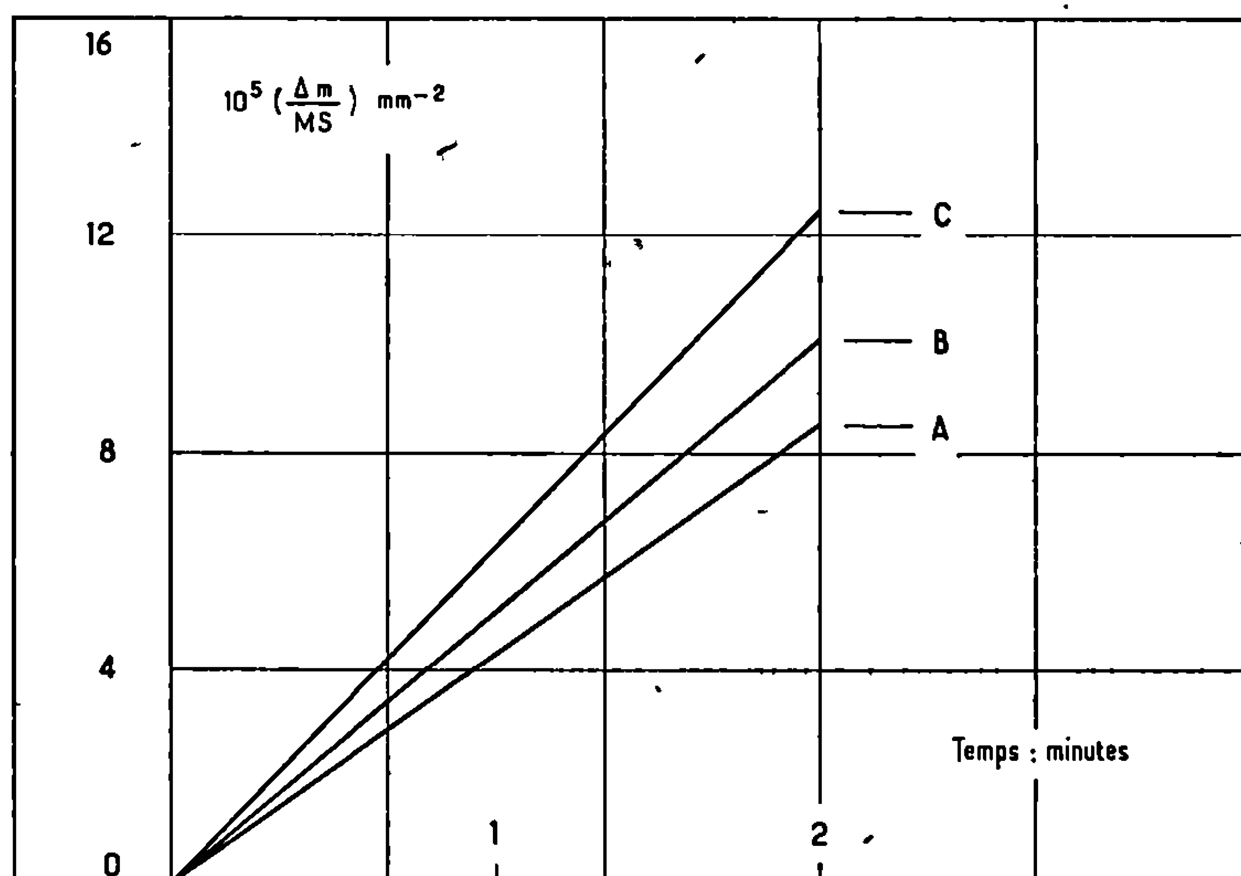


Fig. 3. — Évolution du rapport $\Delta m/MS$ lors de la saturation de l'interface oxyde de fer liquide-oxygène.

Δm, gain de poids en milligrammes; M, masse d'oxyde de fer en milligrammes; S, surface du front de diffusion en millimètres carrés. Le creuset cylindrique utilisé a un diamètre de 10 mm, l'épaisseur du produit fondu est de 6 mm. La vitesse de balayage de l'oxygène est de 5 l/h.

(A) 1873°K; (B) 1923°K; (C) 1993°K.

atteint on procède au traitement sous oxygène. On observe alors un décrochement de la courbe, donnant la masse en fonction du temps, qui sert de base aux mesures. Lors de la dissolution on a pu mettre en évidence deux étapes successives. On note tout d'abord une période pendant laquelle

TABLEAU II.

T (°K).	$\left(\frac{O}{Fe}\right)_{liq}$.	$\left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}\right)_{liq}$.
1863	1,363	2,648
1865	1,360	2,500
1883	1,355	2,448
1908	1,350	2,332
1928	1,348	2,288
1943	1,347	2,268

TABLEAU III.

Diamètre du creuset (mm).	Profondeur du produit fondu (mm).	Énergie d'activation du processus de saturation de l'énergie (kcal/mole).	Énergie d'activation du processus de diffusion (kcal/mole).
10	6	23	36,8
6	16	25,4	37
3	6	23,5	36,3

le gain de poids du produit est proportionnel au temps, ce phénomène semble correspondre à la saturation de l'interface oxyde liquide/oxygène. Dans un second stade le gain de poids est proportionnel à la racine carrée du temps et correspond au déplacement du front de diffusion, on s'écarte de ce régime lorsque ce dernier atteint le fond du creuset. Afin de se garder des erreurs dues à la forme et aux dimensions des récipients on a procédé à divers essais avec des creusets très différents.

A partir de ces résultats nous avons déterminé l'énergie d'activation de chacun des processus différents dans l'intervalle de température (1863-2 000°K) et dans les conditions expérimentales considérées. Ces résultats ont été rassemblés tableau III.

On remarque le bon accord des valeurs trouvées pour les essais effectués avec les différents types de creusets.

(*) Séance du 1er avril 1970.

(1) M. FOËX et J. P. COUTURES, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 796.
(2) J. W. GREIG, E. POSNJAK, H. E. MERWIN et R. B. SOSMAN, *Amer. J. Sciences*, 30, 1935, p. 239.
(3) L. S. DARKEN et R. W. GURRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 798.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires du Centre National de la Recherche Scientifique*, B. P. n° 5, 66-*Odeillo*, *Pyrénées-Orientales*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectre moléculaire du fluorure de disulfuryle.* Note (*) de MM. **Pierre Bernard** et **Pierre Vast**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient les spectres infrarouge et Raman du fluorure de disulfuryle et lui attribuent une symétrie C_{2v}. En solution dans l'acétonitrile, les spectres évoluent et montrent l'apparition de l'ion FSO_3^-.

Le fluorure de disulfuryle est un composé stable et peu réactif (1). Son étude en spectroscopie Raman et infrarouge a déjà fait l'objet de deux travaux [(2), (3)], qui ont conclu à l'existence d'un pont S—O—S, malgré des attributions de fréquence très différentes. Les réactions d'hydrolyse qui donnent très lentement l'acide fluorsulfurique, d'ammonolyse (4) suivant :



$$F_2S_2O_5 + 2NH_3 \rightarrow FSO_2NH_2 + NH_4SO_3F$$

ainsi que d'autres réactions (5), peuvent nous amener à la même conclusion. Ceci est en accord avec l'étude spectroscopique de $Cl_2S_2O_5$ (6).

Nous nous sommes proposés d'étudier les spectres Raman et infrarouge du fluorure de disulfuryle à l'état pur ou en solution dans l'acétonitrile. En effet, Ruff (5) indiquant que la réactivité du fluorure de disulfuryle augmente par addition d'acétonitrile, nous avons voulu examiner dans quelle mesure les spectres moléculaires étaient modifiés par la solvatation.

Le fluorure de disulfuryle a été obtenu par action du chlorure de cyanogène, sur l'acide fluorsulfurique suivant la méthode de Appel et Eisenhauer (7). L'étude en spectroscopie infrarouge a été réalisée sur un spectromètre « Perkin-Elmer » 457; les fenêtres utilisées étaient, suivant le cas, en NaCl ou en AgCl. Les spectres Raman ont été réalisés sur un spectromètre « Coderg » PH.1. La source lumineuse excitatrice provient d'un laser He-Ne AOIP 181 E ($\lambda = 6328$ Å). Le tableau ci-joint donne les valeurs des fréquences trouvées pour le spectre Raman. Les fréquences en infrarouge sont identiques à celles publiées par (2).

Le spectre Raman se compose de 17 raies, dont 6 polarisées. Le faible nombre de raies polarisées montre que le degré de symétrie de la molécule est élevé et que l'on peut lui attribuer le groupe C_{2v} (21 raies, dont 7 polarisées).

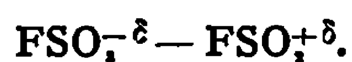
Pour l'attribution des fréquences du pont S—O—S nous nous sommes référés à une étude précédente (8) où nous avons été amenés à partir des spectres des disulfates alcalins fondus et des fluordisulfates, à attribuer les fréquences δ, ν_{as}, ν_s à des domaines respectivement proches des valeurs 750, 350 et 150 cm^{-1}. En particulier, les attributions des fréquences ν_s et ν_{as} ont été faites à partir des mesures des taux de polarisation.

Ceci nous a permis d'attribuer les fréquences de la manière suivante pour ce pont S—O—S : 157 cm^{-1} pour δ, 318 cm^{-1} pour ν_{as} et 740 cm^{-1} pour ν_s;

en effet nous avons à 740 cm^{-1} une raie intense, totalement polarisée en Raman et une bande très faible en infrarouge; par contre, la raie attribuable à ν_{as} est dépolarisée. Nous retrouvons donc des valeurs très proches de celles trouvées par Gillepsie et Robinson, avec néanmoins l'inversion des fréquences attribuées à ν_s et ν_{as} [3].

Nous pouvons noter la valeur de la fréquence correspondant à la liaison S—F. Elle a une valeur de 875 cm^{-1} alors que pour les fluorsulfates alcalins, elle est dans la zone 700-800 cm^{-1}. Cette valeur très élevée pourrait indiquer une structure très covalente du fluorure de disulfuryle. En effet, suivant une étude précédente [9], cette fréquence est d'autant plus élevée pour les fluorsulfates que la covalence est plus marquée. Nous ne pouvons donc pas considérer le fluorure de disulfuryle comme un fluorsulfate de fluorsulfuryle. Ceci est en accord avec ses propriétés chimiques.

Nous avons voulu étudier l'influence de l'acétonitrile tel que le décrivait Ruff [4]. Selon cet auteur, en présence d'acétonitrile, le fluorure de disulfuryle réagit comme s'il était polarisé suivant



$$FSO_2^{-\delta}-FSO_3^{+\delta}.$$

Lorsque l'on mélange à volume égal de l'acétonitrile et du fluorure de disulfuryle, le liquide jaunit lentement et après plusieurs jours, un léger trouble apparaît.

Si on enregistre le spectre Raman du mélange frais (moins de 10 mn de contact), on remarque tout d'abord la disparition presque totale de la fréquence à 157 cm^{-1} (que nous avons attribuée à δ S—O—S) et l'apparition d'une forte fluorescence. Celle-ci augmente au cours du temps et atteint rapidement des proportions telles qu'elle rend impossible tout enregistrement du spectre. Néanmoins on peut noter dès le départ, un léger affaiblissement des intensités des bandes ν_s et ν_{as} de la liaison S—O—S, il est vrai que ces bandes ont des intensités fortes. Nous notons également la disparition des bandes 1490-1510 cm^{-1} et une forte diminution des intensités dans la zone 430-550 cm^{-1}.

En spectroscopie infrarouge, avec des mélanges à volumes égaux, on remarque la disparition des fréquences correspondant aux liaisons C—H, les bandes sont remplacées par un large massif; seule reste au bout de plusieurs heures, comme autre bande provenant de l'acétonitrile, celle située à 1420 cm^{-1}.

Pour le spectre du fluorure de disulfuryle, on remarque la disparition progressive des bandes intenses à 1540-1240 cm^{-1} et 545 cm^{-1}; apparaissent par contre une raie à 580 cm^{-1} et un massif entre 1150-1200 cm^{-1}. La même étude faite avec une très forte dilution de $F_2S_2O_5$ dans l'acétonitrile donne les résultats suivants : dans la zone 2 000-400 cm^{-1}, dans laquelle $F_2S_2O_5$ ne présente que des raies d'intensité négligeable à la concentration utilisée, le spectre reste identique à celui de l'acétonitrile fait dans les mêmes conditions. Dans la zone 500-2 000 cm^{-1}, disparaissent progressivement les

TABLEAU.

157........	P	δ (S—O—S)	555......	d. p.	–
250........	d. p.	–	700......	P	–
280........	d. p.	–	740......	P	ν_s (S—O—S)
303........	d. p.	–	875......	P	ν(SF)
318........	d. p.	ν_{as} (S—O—S)	1242......	d. p.	–
430........	P	–	1265......	P	–
452........	d. p.	–	1490......	d. p.	–
480........	d. p.	–	1510......	d. p.	–
521........	d. p.	–			

bandes de $F_2S_2O_5$ à 815 et à 1510 cm^{-1}, et apparaissent par contre des bandes à 1300-1350 cm^{-1} et 1080, 890 et 590 cm^{-1}.

Les raies qui apparaissent au cours du temps, correspondent aux fréquences de l'ion FSO_3^- [(10), (11)]. Nous avons retrouvé par ailleurs un spectre proche de celui des fluorsulfates métalliques en étudiant en infrarouge, le faible précipité qui apparaît au bout de 8 jours dans le mélange CH_3CN-$F_2S_2O_5$.

Comme nous avons noté la disparition de la fréquence 157 cm^{-1} correspondant au pont S—O—S, nous avons observé plus particulièrement la zone 700-800 cm^{-1} afin de voir si la faible raie, en infrarouge à 735 cm^{-1} atribuée à ν_s du pont S—O—S disparaissait. Nous avons été particulièrement gênés par la raie de fréquence de 750 cm^{-1} due à l'acétonitrile. Néanmoins, l'allure de la bande évolue au cours du temps; elle semble se déplacer de 740 à 720 cm^{-1}. Il faut rappeler que dans cette zone se trouve la bande correspondant à la liaison S—F (9) des fluorsulfates ioniques. Il nous semble, vu la remarque précédente, et la disparition de la bande à 815 cm^{-1} (S—F de $F_2S_2O_5$), que la déformation du massif entre 710 et 770 cm^{-1} pourrait s'expliquer par la disparition progressive de la bande à 740 cm^{-1} (S—O—S ν_s) et l'apparition d'une bande (liaison S—F de FSO_3^-) simultanément à la disparition de la bande à 815 cm^{-1} (liaison S—F de $F_2S_2O_5$).

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) E. HAYEK et A. CZALOUN, *Monatsh. Chem.*, 87, 1956, p. 790-792.
(2) A. SIMON et R. LEHMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 311, 1961, p. 224.
(3) R. J. GILLESPIE et E. A. ROBINSON, *Spectrochimica Acta*, 19, 1963, p. 741.
(4) R. APPEL et G. EISENHAUER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 310, 1961, p. 90-93.
(5) J. RUFF, *Inorg. Chem.*, 4, n° 4, 1965, p. 567-569.
(6) H. GERDING et A. C. v. D. LINDEN, *Ree. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1942, p. 735.
(7) R. APPEL et G. EISENHAUER, *Angew. Chem.*, 70, 1956, p. 742-743.
(8) P. VAST, *Thèse*, Lille, 1969.
(9) P. BERNARD, Y. PARENT et P. VAST, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 767.
(11) EDWARDS STIFF WOOLF, *Inorg. Chem.*, 3, 1967, p. 427.
(12) J. GOUBEAU et MILNE, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 2322.

(*Laboratoire de Chimie minérale I. C. 8*,
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord*
et *Laboratoire de Chimie minérale*,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 16, *Oran, Algérie.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les amidomanganites* $M_2Mn(NH_2)_4$. *Caractérisation structurale et dégradation thermique de* $K_2Mn(NH_2)_4$. Note (*) de

MM. PATRICK CHEVALIER et JEAN ROUXEL, transmise par M. Georges Champetier.

$K_2Mn(NH_2)_4$ est caractérisé pour la première fois par ses spectres de diffraction X et d'absorption infrarouge. Le réseau, orthorhombique, possède les paramètres $a = 7{,}02 \pm 0{,}01$ Å, $b = 7{,}45 \pm 0{,}01$ Å, $c = 26{,}15 \pm 0{,}02$ Å. Il y a huit motifs $K_2Mn(NH_2)_4$ par maille élémentaire. Par dégradation thermique se forment tour à tour un amidoimidomanganite $K_2Mn(NH_2)_2(NH)$, un imidomanganite $K_2Mn(NH)_2$ et le nitrure Mn_3N_2.

Bergström (1) a mentionné l'obtention d'un dérivé de formule $Mn(NHK)_2$, $2NH_3$ par interaction entre le manganèse et une solution de potassium dans l'ammoniac liquide. Cet auteur ne soumettait le produit obtenu à aucune étude chimique ou structurale. Par référence à $K_2Mg(NH_2)_4$ et $K_2Zn(NH_2)_4$ étudiés récemment au laboratoire [(2), (3)], l'écriture $K_2Mn(NH_2)_4$ nous a semblé pouvoir être proposée à l'aide d'une étude structurale et chimique.

Nous avons étudié systématiquement l'action de solutions de potassium dans l'ammoniac liquide sur le manganèse métallique. A — 40°C le rendement est très mauvais, par contre en tubes scellés, à la température ordinaire on obtient facilement un dérivé dont l'analyse chimique confirme l'identité de composition avec le produit signalé antérieurement.

Les spectres d'absorption infrarouge permettent de préciser la nature des groupements azotés : seules se présentent les bandes d'absorption du groupement NH_2—, aucune bande attribuable au groupement imine ne se manifeste : $\nu_a NH_2$— est observée à 3 265 cm^{-1}, $\nu_s NH_2$ à 3 207 cm^{-1} et le cisaillement δNH_2— à 1552 cm^{-1}. L'écart $\nu_a - \nu_s = 58$ cm^{-1} est de l'ordre de grandeur habituellement observé dans ce type de dérivés [(2), (4)]. Par ailleurs, la simplicité du spectre implique la présence d'un seul type de groupement NH_2— (4), ce qui suggère un environnement tétraédrique du manganèse.

Par synthèse ammoniothermale des monocristaux jaunes de $K_2Mn(NH_2)_4$ utilisables en radiocristallographie ont pu être obtenus : la reconnaissance des éléments de symétrie effectuée sur diagrammes de von Laue par transmission permet de caractériser une maille orthorhombique. Les paramètres déduits des diagrammes de Weissenberg et de précession de Buerger, prennent après affinage du spectre de poudre les valeurs

$$a = 7{,}02 \pm 0{,}01 \text{ Å}; \quad b = 7{,}45 \pm 0{,}01 \text{ Å}; \quad c = 26{,}15 \pm 0{,}02 \text{ Å}.$$

Le tableau rend compte de l'indexation du spectre de poudre de l'amidomanganite de potassium (tableau).

TABLEAU.

d_{mes} (Å).	d_{calc} (Å).	h k l.	I.
7,18....	7,16	0 1 1	tf
6,16....	6,18	1 0 2	F
5,65....	5,66	0 1 3	F
5,013...	5,014	1 1 1	F
4,403...	4,407	1 1 3	tf
3,510...	3,510	2 0 0	tf
3,388...	3,389	2 0 2	F
3,272...	3,268	0 0 8	F
3,188...	3,190	1 2 2	F
3,082...	3,078	1 2 3	m
	3,092	2 0 4	
2,932...	2,939	1 2 4	m
2,829...	2,831	0 2 6	TF
2,733...	2,733	2 0 6	F
2,682...	2,684	1 0 9	F
2,624...	2,626	1 2 6	F
2,550...	2,554	2 2 0	F
2,447...	2,450	1 0 10	tf
2,390...	2,392	2 0 8	m
2,336...	2,331	1 3 1	m
2,300...	2,303	3 0 2	tf
2,199...	2,203	3 0 4	tf
	2,203	2 2 6	
2,097...	2,097	2 0 10	m
2,047...	2,047	1 2 10	F
1,973...	1,975	3 2 1	tf
1,895...	1,896	3 2 4	F
1,860...	1,862	0 4 0	m
1,824...	1,823	1 3 9	f
1,739...	1,739	4 0 2	f
1,591...	1,591	1 0 16	F

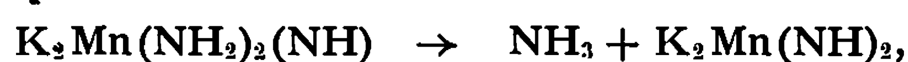
L'examen des indices de Miller attribués aux différentes taches permet de dégager les règles d'existence suivantes : les taches 0 *k l* n'existent que pour $k + l = 2n$, les taches *k k* 0 pour $h = 2n$ cependant qu'aucune condition ne porte sur les ta hes *h* 0 *l*. Ces règles définissent l'appartenance de $K_2Mn(NH_2)_4$ au groupe d'espace $D_{2h}^{16} = Pnma$.

La densité mesurée selon une méthode basée sur la poussée reçue par un fluide [5], $d_{mes} = 1,93$, implique la présence de huit motifs $K_2Mn(NH_2)_4$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 1,91$). La décomposition sous vide de l'amidomanganite de potassium est marquée par le départ à 60°C d'une mole NH_3 par motif $K_2Mn(NH_2)_4$. L'analyse chimique du produit résiduel confirme les résultats de la dégradation thermique et permet en accord avec la perte de poids et le volume de NH_3 dégagé de lui attribuer la formule $K_2Mn(NH_2)_2(NH)$:



$$K_2Mn(NH_2)_4 \rightarrow NH_3 + K_2Mn(NH_2)_2(NH).$$

L'amidoimidomanganite obtenu se dégrade dès 80°C et un nouveau palier de poids constant est mis en évidence entre 105 et 115°C :



$$K_2Mn(NH_2)_2(NH) \rightarrow NH_3 + K_2Mn(NH)_2,$$

$K_2Mn(NH_2)_2$ (NH) et $K_2Mn(NH)_2$ sont amorphes aux rayons X. L'imidomanganite de potassium se décompose à son tour vers 250°C : le résidu de la dégradation est le nitrure Mn_3N_2, l'alcalin se dépose en miroir sur le tube réactionnel.

La transposition aux autres métaux alcalins de la méthode de synthèse ammoniothermale mise en œuvre dans le cas du potassium nous a permis l'élaboration dès à présent des dérivés homologues $Na_2Mn(NH_2)_4$, $Rb_2Mn(NH_2)_4$ et $Cs_2Mn(NH_2)_4$. Un Mémoire complet paraîtra prochaine-

ment comportant notamment les spectres électroniques de ces composés et par suite le classement du groupement NH_2— dans la série spectrochimique.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) F. W. Bergstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 1552.

(2) P. Palvadeau et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1605.

(3) L. Brisseau et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2308.

(4) R. Brec, A. Novak et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2432.

(5) P. Hagenmuller, M. Pouchard et L. Rabardel, Brevet C. N. R. S., 1965.

(Laboratoire de Chimie minérale A,
Faculté des Sciences
de Nantes,
38, boulevard Michelet,
44-Nantes, Loire-Atlantique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'origine proposée des hydrocarbures saturés et autres produits volatils décelés au cours de l'autoxydation du n-nonanal.* Note (*) de M. Michel Forney, présentée par M. Georges Champetier.

Le *n*-octane a été mis en évidence parmi les constituants volatils résultant de l'autoxydation du *n*-nonanal. Sa présence est attribuée à la scission de l'acide pernonanoïque.

L'oxydation des corps gras a fait l'objet de nombreuses recherches, afin d'élucider le mécanisme du rancissement. La présence des aldéhydes a été maintes fois décelée et plusieurs hypothèses ont été émises afin de tenter d'expliquer le phénomène complexe de formation des produits de décomposition des peroxydes. Walsh ([1]) admet que la chaîne grasse insaturée peut se scinder entre l'atome de carbone en α de la double liaison porteur du groupement hydroperoxyde et le méthylène voisin. D'après Loury ([2]), les aldéhydes soumis à une autoxydation accélérée à des températures relativement modérées (20 à 60°), outre leur transformation en acides correspondants, sont susceptibles de subir une dégradation récurrente de leur chaîne. Tout récemment dans les produits d'autoxydation du *cis*, *cis*, 6.9-octadécadiène, Horvat et coll. ([3]) ont mis en évidence la formation d'une série homologue d'hydrocarbures aliphatiques saturés (*n*-butane, *n*-pentane, *n*-heptane, *n*-octane). On peut également citer Lefort et coll. ([4]) qui ont étudié les produits de décomposition des peracides aliphatiques supérieurs. Ils obtiennent principalement l'alcool correspondant et de faibles quantités d'hydrocarbures ayant un atome de carbone de moins.

Afin de confirmer les travaux de Loury, nous avons soumis du *n*-nonanal (l'un des principaux constituants de la dégradation de la chaîne oléique) à des essais d'autoxydation à 40° suivant une technique déjà décrite ([5]). Les produits volatils sont piégés puis analysés par chromatographie en phase gazeuse. Nous avons effectivement caractérisé les aldéhydes aliphatiques en C_8, C_7, C_6; leur formation s'explique selon le mécanisme récurrentiel proposé par Loury. Des formiates de *n*-octyle, *n*-heptyle, *n*-héxyle, *n*-pentyle ont également été trouvés. Certains de ces esters ont été identifiés dans les corps gras autoxydés et l'origine de leur formation a été proposée par quelques auteurs ([6]). Nous avons suivi pondéralement en fonction du temps le dégagement du CO_2 et caractérisé dans la phase aqueuse les acides formique, acétique, propionique.

Mais, dès le début de l'autoxydation du *n*-nonanal, nous avons mis en évidence d'autres produits volatils (*voir* tableau) dont le mécanisme de formation ne peut s'expliquer par la peroxydation du chaînon vicinal au groupement fonctionnel.

TABLEAU.

Proportions relatives des constituants de la phase organique volatile (en pour-cent) par chromatographie en phase gazeuse (*).

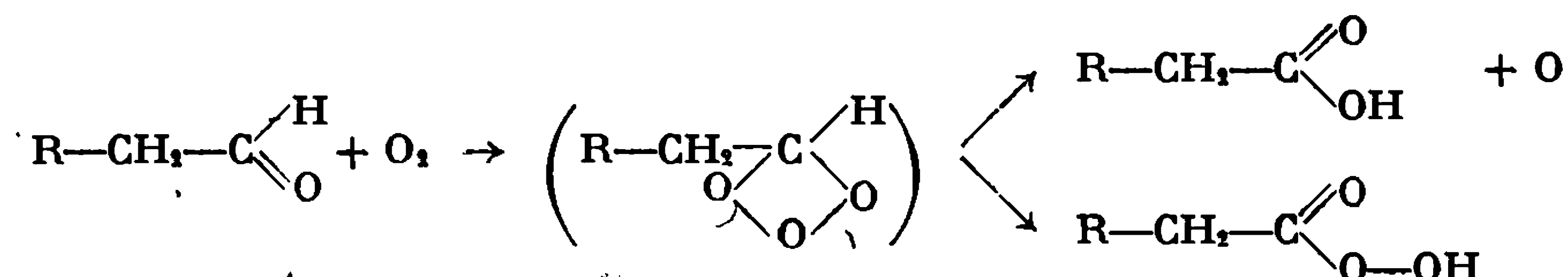
Produits identifiés.	Indice de rétention sur squalane à 95°.	Période d'oxydation. 1er jour.	2e jour.	3e jour.	3e au 7e jour.	7e au 21e jour.
n-octane	800	43,5	0,2	–	–	–
n-heptane	700	4,3	Traces	Traces	–	–
n-octanol	1080	–	16,2	18,2	18,1	36,3
n-heptanol	977	–	0,5	0,5	1,4	1,4
n-octanal	972	25,2	55,8	55,9	56,0	40,8
n-heptanal	870	–	1,5	1,9	2,6	2,7
n-hexanal	772	–	–	0,2	0,2	0,2
Formiate d'octyle	1087	27	25,3	22,6	20,4	12,0
» d'heptyle	987	–	0,5	0,7	0,5	1,0
» d'hexyle	886	–	–	–	–	–
» de pentyle	875	–	–	–	–	–
Non identifiés	–	–	–	–	0,8	0,6

(*) Longueur de colonne : L = 6 m; diamètre extérieur : 6,35 mm; phase stationnaire : squalane; température de la colonne : $\theta_c = 95°$; température du système d'introduction : $\theta_i = 150°$; débit d'hydrogène : D = 60 ml/mn; intensité dans les filaments du catharomètre : I = 230 mA.

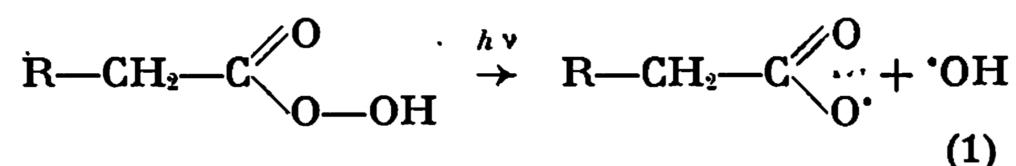
Nous remarquons dès la première journée d'oxydation la formation importante de *n*-octane, de formiate de *n*-octyle et en quantité moindre, de *n*-heptane. Au cours de l'autoxydation on décèle la présence constante de *n*-octanol tandis que la formation des hydrocarbures saturés et le dégagement de CO_2 diminuent.

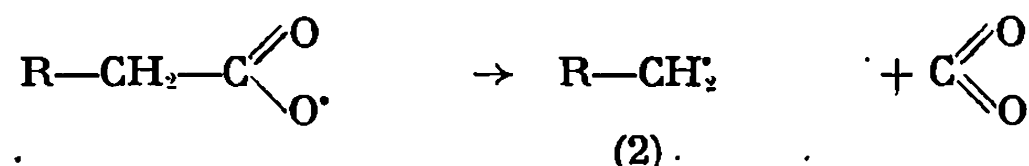
A la suite de ces observations nous proposons un mécanisme réactionnel possible afin d'expliquer l'origine de ces produits.

L'oxydation de l'aldéhyde par l'intermédiaire d'un moloxyde peut conduire à l'acide correspondant ou au peracide.

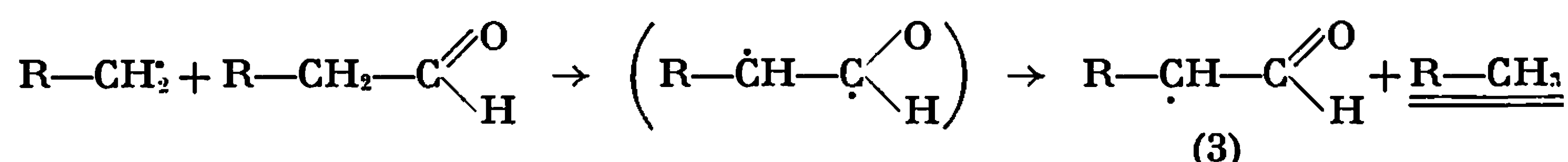


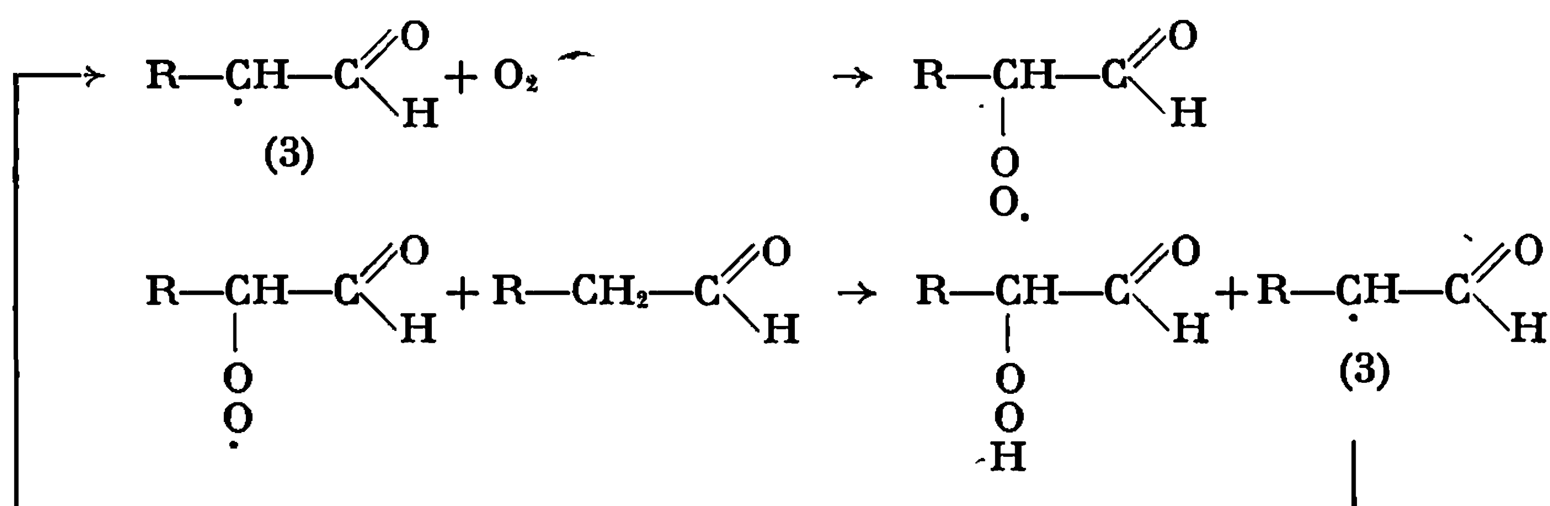
Sous l'influence d'une captation d'énergie extérieure nous admettrons l'apparition de deux radicaux libres par scission homolytique de la liaison O—O du groupe percarboxyle.



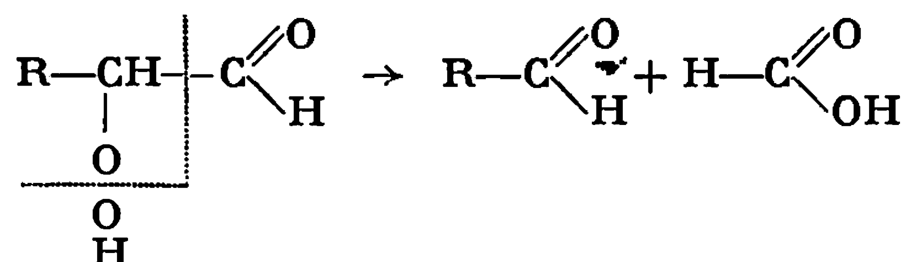


Le radical alkyle peut arracher un atome d'hydrogène d'un autre composé carbonylé en donnant un hydrocarbure saturé. Un nouveau radical libre prend naissance et en fixant une molécule d'oxygène déclenche une nouvelle chaîne de réaction.

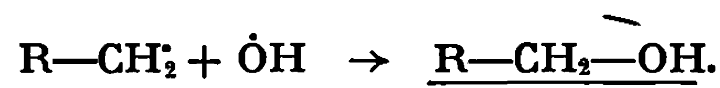




L'hydroperoxyde d'aldéhyde ainsi formé peut se décomposer, car il existe une forte tendance à la rupture entre la liaison O—O thermodynamiquement très faible, avec formation d'un aldéhyde saturé en Cn—1 et d'acide formique.



L'association des deux radicaux (1) et (2) conduit à la formation d'alcool en Cn—1.



L'originalité de ce travail consiste en l'étude de la cinétique des produits volatils formés au cours de l'autoxydation du *n*-nonanal et surtout en

l'identification du *n*-octane et du *n*-octanol. En associant à la théorie de la formation et de la décomposition des hydroperoxydes le mécanisme que nous venons de proposer, on parvient à expliquer rationnellement la présence des composés volatils résultant de la dégradation de la chaîne aldéhydique par autoxydation.

(*) Séance du 1er avril 1970.

(1) A. D. WALSH, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 1946, p. 269.
(2) M. LOURY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 238; 256, 1963, p. 2870.
(3) R. J. HORVAT et coll., *J. Amer. Oil Chemist Soc.*, 46, 1969, p. 273.
(4) D. LEFORT, C. PAQUOT et J. SORBA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1385.
(5) M. LOURY et G. LECHARTIER, *Rev. franç. Corps gras*, 9, 1962, p. 133.
(6) M. LOURY et A. PRÉVOT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 560.

(*Institut des Corps gras, I. T. E. R. G.,*
5, boulevard Latour-Maubourg,
75-Paris, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Inéquivalence magnétique de groupements méthyles dans quelques complexes du cobalt (III) et de la diméthylglyoxime.* Note (*)

de M. **Michel Naumberg**, Mmes **Kiem N. V. Duong**, **Françoise Gaudemer** et M. **Alain Gaudemer**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Plusieurs alcoylcobaloximes contenant un centre asymétrique dans un des coordinats axiaux ont été préparées. La présence de ce centre asymétrique a pour effet de rendre les méthyles des anions diméthylglyoximates diastéréotopes, ce qui se traduit, dans le spectre de R. M. N. de ces composés, par un dédoublement du signal de ces méthyles.

Deux protons ou groupes de protons d'une molécule, doivent être magnétiquement inéquivalents lorsqu'ils sont situés dans des environnements diastéréomères ([1]). L'inéquivalence magnétique de noyaux diastérotopes a été observée dans une grande variété de composés ([2]). Dans la présente Note, nous rapporterons un nouvel exemple de non-équivalence magnétique de protons diastéréotopes que nous avons observé dans des complexes du cobalt (III) et de la diméthylglyoxime.

Les alcoylcobaloximes 1 sont des complexes octaédriques du cobalt (III) et de la diméthylglyoxime possédant comme coordinats axiaux un groupement alcoyle R et une base B (amine, phosphine, eau, etc.) ([3]). Lorsque R et B ne contiennent pas de centres asymétriques, les groupements méthyles (*a*) et (*b*) sont énantiotopes et le spectre de R.M.N. révèle un singulet unique pour ces méthyles [([3]), ([4])]. Au contraire, si l'un des coordinats R ou B contient un centre d'asymétrie, les groupes méthyles (*a*) et (*b*) deviennent diastéréotopes et pour cette raison doivent avoir des déplacements chimiques différents.

Préparation des alcoylcobaloximes. — Les alcoylcobaloximes préparées au cours de ce travail (tableau) ont été synthétisées d'après les méthodes décrites par Schrauzer ([3]).

L'α-cyanoéthylpyridinatocobaloxime 2 et la β-hydroxycyclohexylpyridinatocobaloxime 3 ont été précédemment décrites ([3]). Les composés 4, 5, 6 et 7 ont été préparés en faisant réagir la pyridinatocobaloxime (I) respectivement avec l'oxyde de styrène, l'époxy-1.2-phényl-3-propane, l'indène et le phényl-3 propène-2.

Les composés 8 à 14 ont été préparés en ajoutant un équivalent de la base appropriée B à une solution méthanolique de méthylaquocobaloxime 1 ($R = CH_3$, $B = H_2O$) préparée selon Schrauzer ([4]). Après évaporation du solvant, le produit de la réaction est repris par l'éther et cristallisé dans le méthanol.

Les structures de ces alcoylcobaloximes ont été confirmées par leur analyse centésimale et par leur spectre de R.M.N. ([5]).

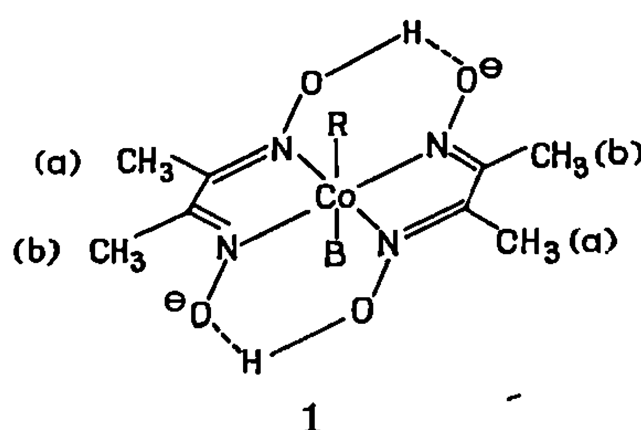
TABLEAU.

C (*).	R.	B.	$\delta_{CH_3(a)}$; $\delta_{CH_3(b)}$.	$\delta_{CH_3(a)} - \delta_{CH_3 b}$.
2	$-CH(CN)-CH_3$	C_5H_5N	2,19; 2,22	0,03
3	2-hydroxycyclohexyl	C_5H_5N	2,18; 2,20	0,02
4	$-CH(C_6H_5)-CH_2OH$	C_5H_5N	1,99; 2,00	0,01
5	$-CH_2-CHOH-CH_2-C_6H_5$	C_5H_5N	2,04; 2,08	0,04
6	indan-1-yl	C_5H_5N	1,90; 2,05	0,15
7	$-CH(C_6H_5)-CH_2-CH_3$	C_5H_5N	1,93; 2,00	0,07
8	$-CH_3$	$C_6H_5CH_2NH_2$	2,21	0
9	$-CH_3$	$C_6H_5CH_2-NH-CH_3$	2,28; 2,30	0,02
10	$-CH_3$	$H_2N-CH_2-CO_2CH_2CH_3$	2,18	0
11	$-CH_3$	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)CO_2CH_3$	2,20; 2,21	0,01
12	$-CH_3$	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)CO_2CH_3$	2,00; 2,10	0,10
13	$-CH_3$	(indol-3-yl)$-CH_2-CH(NH_2)CO_2CH_3$	1,86; 1,90	0,04
14	$-CH_3$	$H_3C-OC(=O)-CH_2-CH_2-CH(NH_2)CO_2CH_3$	2,20; 2,21	0,01

(*) C : Composés.

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES GROUPEMENTS MÉTHYLES DES ANIONS DIMÉTHYLGLYOXIMATES. — L'examen du tableau montre que l'inéquivalence magnétique des groupements méthyles des coordinats équatoriaux est observée aussi bien lorsque le radical R est asymétrique que lorsque l'élément d'asymétrie est situé sur le coordinat B.

Dans le composé 9, la base elle-même ne contient pas de centre asymétrique mais, en se coordonnant au cobalt, l'azote n'a plus la possibilité de s'inverser et devient asymétrique. Le spectre de R.M.N. de ce composé montre d'ailleurs que les deux protons méthyléniques de la base sont eux aussi anisochrones [δ (4,01 . 10^{-6}) et δ (2,85 . 10^{-6})] et qu'ils sont couplés avec le proton —NH— avec des constantes de couplage différentes (1,5 et 11,5 Hz). L'inéquivalence magnétique de ces deux protons confirme bien la présence d'un atome d'azote asymétrique. Des cas semblables



1

d'azote devenu asymétrique par coordination à un ion métallique ont été récemment observés par Erickson et coll. ([7]).

L'équivalence magnétique des groupements méthyles dans le composé 8 et leur inéquivalence dans le composé 9 montrent bien que la présence d'un centre asymétrique est nécessaire pour rendre ces méthyles anisochrones. De même, dans les composés 10 à 14, où le coordinat B est un ester d'acide aminé, on observe l'inéquivalence des méthyles sauf dans le composé 10 où B est l'ester éthylique du glycocolle qui est dépourvu de centre asymétrique. Dans les autres composés, la différence de déplacements chimiques $\delta_{CH_3(a)} - \delta_{CH_3(b)}$ entre les méthyles (*a*) et (*b*) varie avec la nature de l'acide aminé : l'inéquivalence est plus grande lorsque la chaîne latérale comporte un noyau aromatique comme dans les esters de la phénylalanine et du tryptophane. Ceci suggère que dans ces complexes, les esters adoptent une conformation privilégiée dans laquelle la chaîne latérale se trouve plus près des coordinats équatoriaux que le groupement ester. Une étude approfondie des couplages entre les protons de ces molécules est en cours afin de préciser cette conformation.

(*) Séance du 16 mars 1970.

([1]) K. MISLOW et M. RABAN, *Topics in stereochemistry*, Interscience, J. Wiley and Sons, 1, 1967, p. 1.

([2]) M. L. MARTIN et G. J. MARTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2117; M. VAN GORKOM et G. E. HALL, *Quart. Rev.*, 22, 1968, p. 14.

([3]) G. N. SCHRAUZER et R. G. WINDGASSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3738.

([4]) H. A. O. Hill, K. G. Morallee, G. Pellizer, G. Mestroni et G. Costa, *J. Organometallic Chem.*, 11, 1968, p. 167.

([5]) G. N. Schrauzer, *Inorganic Syntheses*, 11, W. L. Jolly, Éd., New York, 1968, p. 61.

([6]) Les spectres de R. M. N. ont été obtenus avec un appareil « Varian » A-60 par Mme Alais. Les mesures ont été effectuées à — 30° pour les composés 4, 6 et 7 qui ne sont pas stables à température ordinaire et à 39° pour tous les autres composés. Le solvant était le chloroforme deutérié contenant 1 % de tétraméthylsilane.

([7]) L. E. Erickson, J. N. Mc Donald, J. K. Howie et R. P. Clow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6371.

(Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisations d'organomercuriques δ-éthyléniques par des voies ioniques ou radicalaires.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Ernesto Colomer**, présentée par M. Henri Normant.

Les organomercuriques δ-insaturés sont transformés par l'iode en iodures cyclopentyl-méthyliques. Les dérivés d'oxymercuration des diènes-1.5 se prêtent bien à la réaction.

Les dérivés organomercuriques se prêtent bien à la comparaison des réactions ioniques et radicalaires. En effet, ils sont transformés par l'action des acides forts à anions peu nucléophiles ([1 a]) en espèces cationiques, alors que la substitution du métal par l'iode peut se faire ([1 b]) par un mécanisme radicalaire.

Nous avons préparé (80 %) le bromomercuri-1 hexène-5 (I*a*), F 96°, par action du bromure mercurique sur le Grignard du bromo-1 hexène-5 [technique de ([2])]. (I *a*), traité par l'iode dans le dioxanne, fournit (70 %) un mélange, $É_{18}$ 96-97°, qui contient (C.P.V.) 90 % de (II *a*), 7 % de (III *a*) et 3 % de bromo-1 hexène-5; on ne trouve pas de iodocyclohexane. L'iodure (II *a*) authentique a été préparé par réduction de (XI) ([3]) en alcool et traitement de cet alcool par KI et H_3PO_4 [technique de ([4])]. (III *a*) est préparé par traitement du bromo-1 hexène-5 par KI dans l'acétone [technique de ([5])].

(I *c*) a été obtenu (100 %) par traitement du diallyle par la quantité équimoléculaire d'acétate mercurique dans l'acide acétique, puis évaporation du solvant. Le traitement de (I *c*) par KI fournit (100 %) (I *b*). Les mercuriques (I *b*) ou (I *c*), traités sous azote par l'iode dans le dioxanne, conduisent (90-100 %) au même mélange de (II *b*) et (III *b*). Ce mélange (deux taches dont une très importante en C.C.M. sur silice) noircit après 24 h à 0° et se décompose si on essaye de le distiller (0,001 mm de mercure).

L'élimination réductrice de l'iode par $LiAlH_4$ dans le THF ([6]), conduit à un mélange de deux alcools (IV) et (V) (90 %). (V) ([7]) est identifié en C.P.V. (8 %), puis éliminé du mélange par lavage avec une solution aqueuse d'acétate mercurique. L'alcool restant, (V) (92 %) oxydé selon ([8]), conduit (70 %) à une cétone (VI), unique en C.P.V., qu'on a identifiée [C.P.V., I.R., R.M.N., semicarbazone F et $F_{mél}$ 175° ([9])] à un échantillon authentique (Fluka). Si le traitement à l'iode est effectué en présence d'air ([1 b]) la réaction est plus lente et les proportions sont de 22-78 %.

Le mélange (II *b*) et (III *b*) a été traité par l'acétate de potassium dans le DMF selon ([10]); à la distillation, on obtient deux fractions $É_{12}$ 64-66° (30 %) et $É_{12}$ 138-141° (34 %). La fraction légère contient un acétate unique (C.P.V.) auquel ses spectres infrarouges (3 080 cm^{-1}, 1660 cm^{-1}, 880 cm^{-1} $> C = CH_2$) et R.M.N. (3 H vers $5.10^{-6} = CH_2$ et H — COAc)

font attribuer la structure (VII). La désacétylation par $LiAlH_4$, puis l'oxydation selon ([8]) fournissent une cétone unique en C.P.V. à laquelle on attribue la structure X[ν(C=O), 1710 cm^{-1} et ν(C=C), 1620 cm^{-1}; λ_{max} 226 nm; ε 7 400], ces données spectrales correspondent à une cyclo-

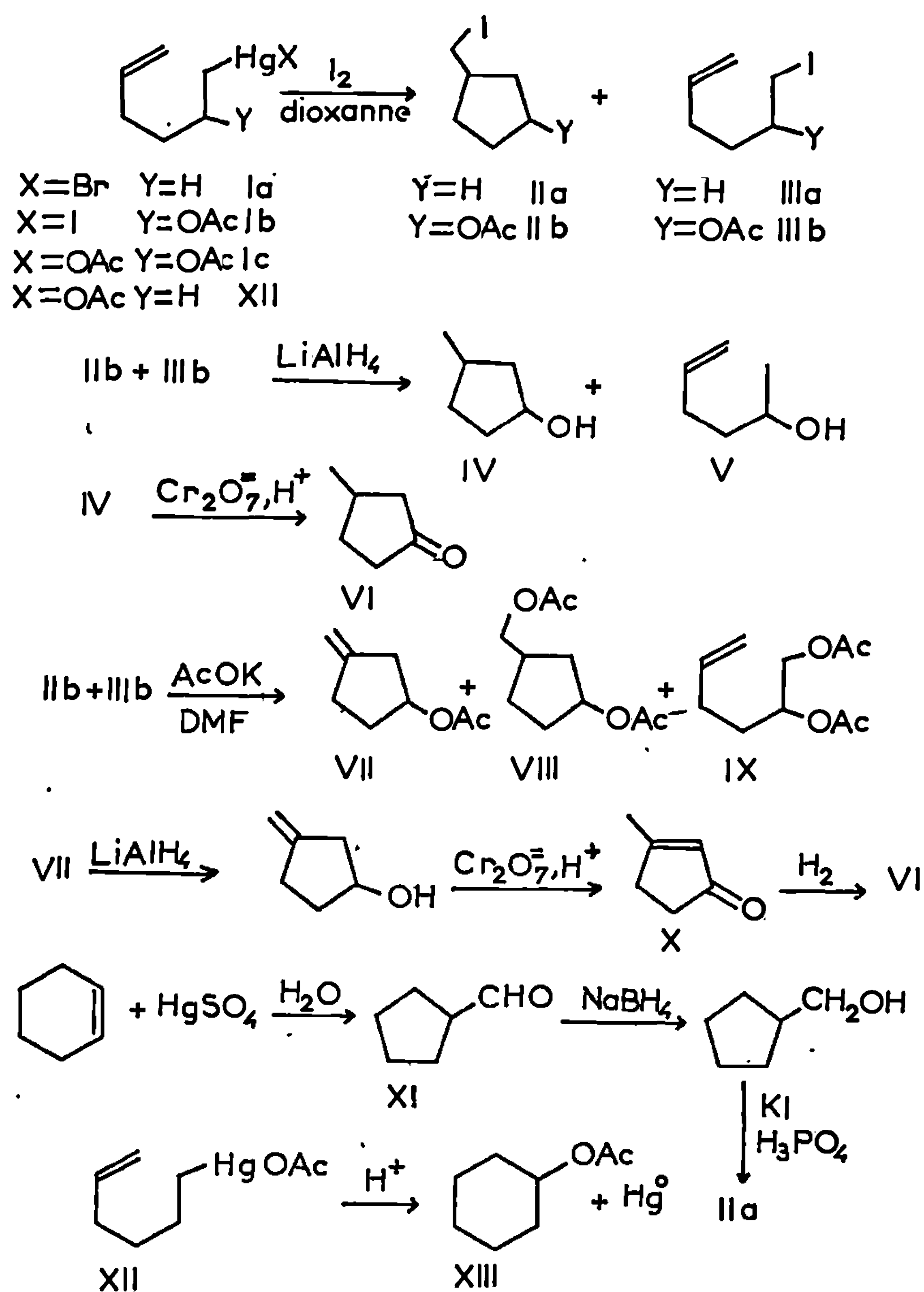


Fig. A.

penténone conjuguée substituée en 3. L'hydrogénation catalytique fournit (90 %) (VI).

La fraction lourde est un mélange de deux diacétates (15/85 %) qui ont été séparés en chromatographie préparative. Le moins abondant est identifié à (IX) obtenu par traitement du diallyle avec le réactif de Prévost ([11]). Le plus abondant est un mélange *cis-trans* (VIII) identifié aux produits cyclopentaniques de cyclisation du diallyle par le tétracétate de plomb ([12]).

Nous remarquons une fois de plus la grande tendance des radicaux hexène-5 yle-1 à cycliser en cyclopentane ([13]). La présence d'un acétoxy en -2 n'a pas grande influence.

Les mêmes organomercuriques traités par de l'acide perchlorique dans l'acide acétique [qui les transforme en espèces très déficientes en électrons ([1 a])] ont donné des résultats très différents.

L'acétoxymercurique (XII), préparé à partir de (I *a*) selon ([14]) a fourni l'acétate de cyclohexyle (XIII), $\acute{E}_{14}$ 67-68° (20 %).

L'analogue α-acétoxylé (I*c*) avait fourni dans les mêmes conditions un bien meilleur rendement en produits cyclisés : acétate de cyclohexène-3 yle (51 %) et de cyclohexanediol-1.4 (6 %) ([15]). Cette meilleure participation dans le cas d'un cation mercurinium est à rapprocher de celle qui a été observée par Johnson ([16]) dans le cas de cations allyliques.

(*) Séance du 23 mars 1970.

([1]) (*a*) F. R. Jensen et R. J. Ouellette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 363 et 367; (*b*) S. Winstein et T. G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2597; F. R. Jensen et L. H. Gale, *Ibid.*, 82, 1960, p. 148.

([2]) H. B. Charman, E. D. Hughes et C. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2523.

([3]) J. English, J. J. D. Gregory et J. R. Trowbridge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 617.

([4]) A. I. Vogel, *Small Scale Preparations*, Longmans, London, 1966, p. 188.

([5]) R. C. Fuson, R. T. Arnold et H. G. Cooke Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2273.

([6]) R. F. Nystrom et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3738.

([7]) J. K. Crow, *Ann. Chem.*, 201, 1880, p. 42.

([8]) H. C. Brown et C. P. Garg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2952.

([9]) W. Reppe, *Ann. Chem.*, 596, 1955, p. 1.

([10]) W. S. Johnson, D. M. Bailey, R. Owyang, R. A. Bell, B. Jacques et J. K. Crandall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1959.

([11]) C. Prévost, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1661.

([12]) I. Tabushi et R. Oda, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2487.

([13]) R. C. Lamb, P. W. Ayers, M. K. Toney et J. F. Garst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4261 et références citées.

([14]) P. D. Sleezer, S. Winstein et W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1890.

([15]) M. Julia, E. Colomer et S. Julia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2397.

([16]) W. S. Johnson, W. H. Lunn et K. Fitzi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1972; W. S. Johnson, P. J. Neustaedter et K. K. Schmiegel, *Ibid.*, 87, 1965, p. 5148.

(*Laboratoire de Synthèse de Produits naturels,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

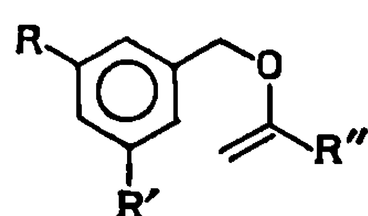
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur deux transpositions concurrentes de carbanions d'isobutyrates benzyliques substitués.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia** et **Claude Joigny**, présentée par M. Henri Normant.

Il est montré que les isobutyrates de benzyles substitués 5 peuvent être transformés par l'hydrure de sodium dans la décaline ou le diglyme à reflux en sels des acides 17 et 18. Les acides 17 résultent probablement d'une transposition faisant intervenir des radicaux benzyliques et des anions-radicaux du type 10, 11, 12. Les acides 18 sont issus d'un réarrangement apparenté à celui de Claisen.

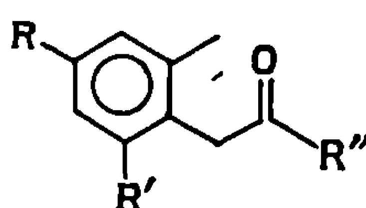
En 1949, R. T. Arnold et coll. [([1a]), ([1b])] ont montré que diverses bases pouvaient transformer certains esters d'alcools allyliques du type 1 en sels d'acides γ, δ-éthyléniques 3. Le mécanisme de cette réaction n'a pas encore été étudié et le schéma 2 représente l'intermédiaire qui semble être maintenant le plus raisonnable et qui montre l'analogie avec la transposition bien connue des éthers d'allyle et de vinyle ([2]).

On pouvait se demander si la transformation 2 → 3 était applicable à des esters d'alcools benzyliques. Dans ce but, R. T. Arnold et coll. ([1b]) avaient déjà fait des essais préliminaires en traitant le fluorène-9-carboxylate de benzyle par l'amidure de lithium dans le toluène pour obtenir un mélange d'acides. Ils annonçaient une publication ultérieure sur ce travail et nous n'en avons trouvé aucune trace.

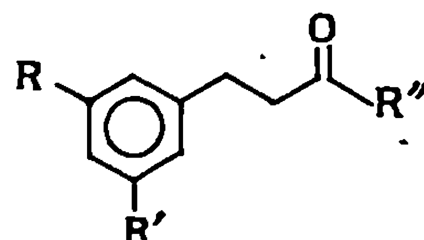
La transformation 6 → 14 nous a paru possible en raison de certaines transpositions thermiques actuellement connues. Les éthers benzylvinyliques du type (I), *a* et *b*, ont en effet conduit aux cétones (II), *a* et *b*([3]); le cétène-acétal dibenzylique (I *d*) a été transposé en orthotolylacétate de benzyle (II *d*) ([4]) et le benzyloxy-1 diméthylamino-1 éthylène (I *e*) a donné l'orthotolyl-diméthyl-N acétamide (II *e*) ([5]). Le tableau montre que ces réarrangements ont souvent lieu à des températures assez élevées; les types de molécules donnant lieu à cette transposition sont encore jusqu'à présent, très limités en nombre.



(I)



(II)



(III)

a) $R=R'=OCH_3$, $R''=CH_3$ —(1 h à 240°)→ 80 % et 10 %

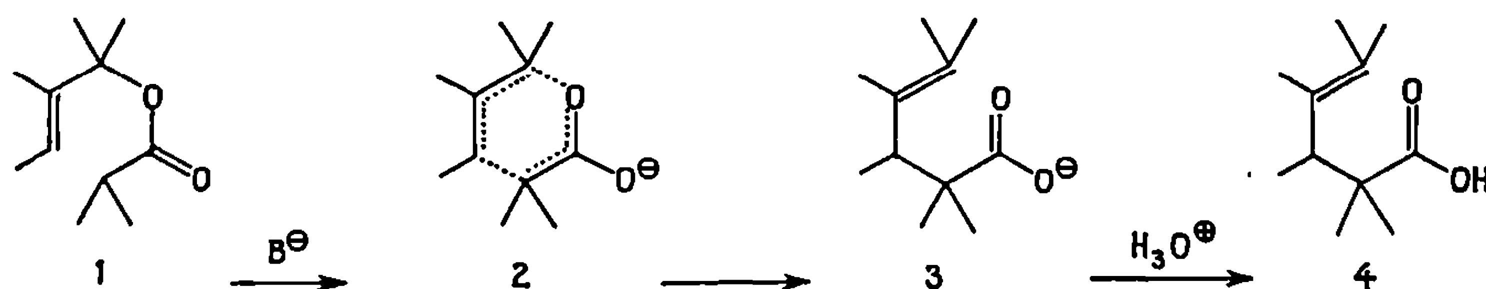
(*b*) $R=CH_3O$, $R'=H$, $R''=CH_3$ ——→ (II *b*) et (III *b*) en quantités équivalentes

(*c*) $R=R'=H$, $R''=C_6H_5$ —(3 h à 207°)→ 80 %

(*d*) $R=R'=H$, $R''=OCH_2C_6H_5$ —(5 h à 85°)→ 46 %

(*e*) $R=R'=H$, $R''=N(CH_3)_2$ —(20 h à 160°)→ 76 % et autres produits.

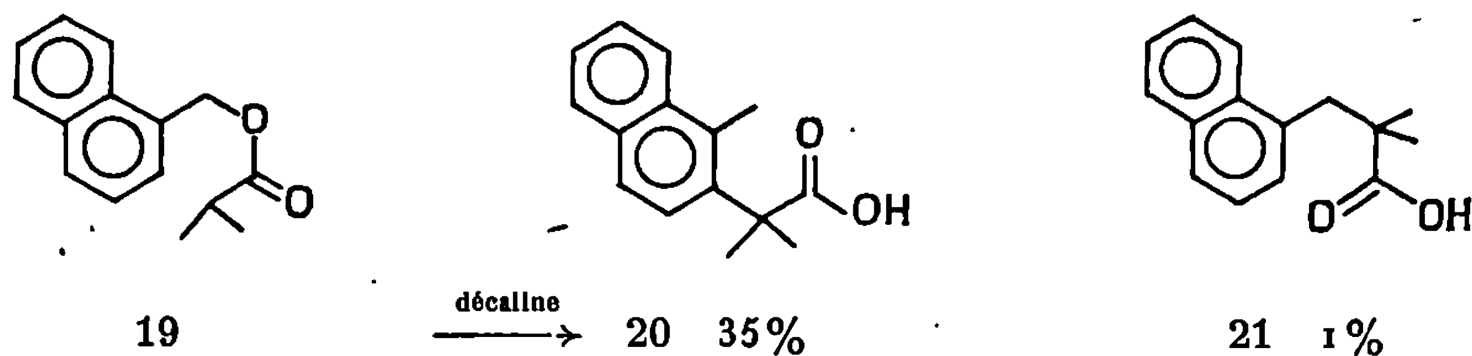
Pour la transposition 2 → 3, d'excellents résultats avaient été obtenus avec les isobutyrates d'alcools allyliques ([6]), en raison de la diminution du risque de transformation basocatalysée des esters en β-cétoesters.



Nous indiquons maintenant les résultats du traitement des isobutyrates de benzyles substitués par un équivalent d'hydrure de sodium dans la décaline ou le diglyme (éther diméthylique du diéthylèneglycol) à reflux. Le tableau indique que les esters conduisent tous à des mélanges d'acides 18 et 17, sauf l'isobutyrate 5, R=H, R'= R'' = CH_3, qui donne seulement l'acide 17, R = H, R' = R'' = CH_3, et l'isobutyroxyméthyl-1 naphtalène qui donne presque exclusivement un acide dont le spectre de R.M.N. est compatible avec la structure 20.

R' R'' — R — O — O — 5 | R' R'' — R — O — C — OH — 18 | R' R'' — R — O — OH — 17

5		18	17
R=R'=R''=H	décaline ou diglyme →	16,5%	11%
R=R''=H, R'=CH_3	décaline →	20%	18%
R=H, R'=R''=CH_3	décaline →		40% et 15 et 16, R'=R''=CH_3
R=R''=H, R'=C_6H_5	diglyme →	20%	20% et 15 et 16, R'=H, R''=C_6H_5
R=CH_3O, R'=R''=H	décaline →	18%	7%



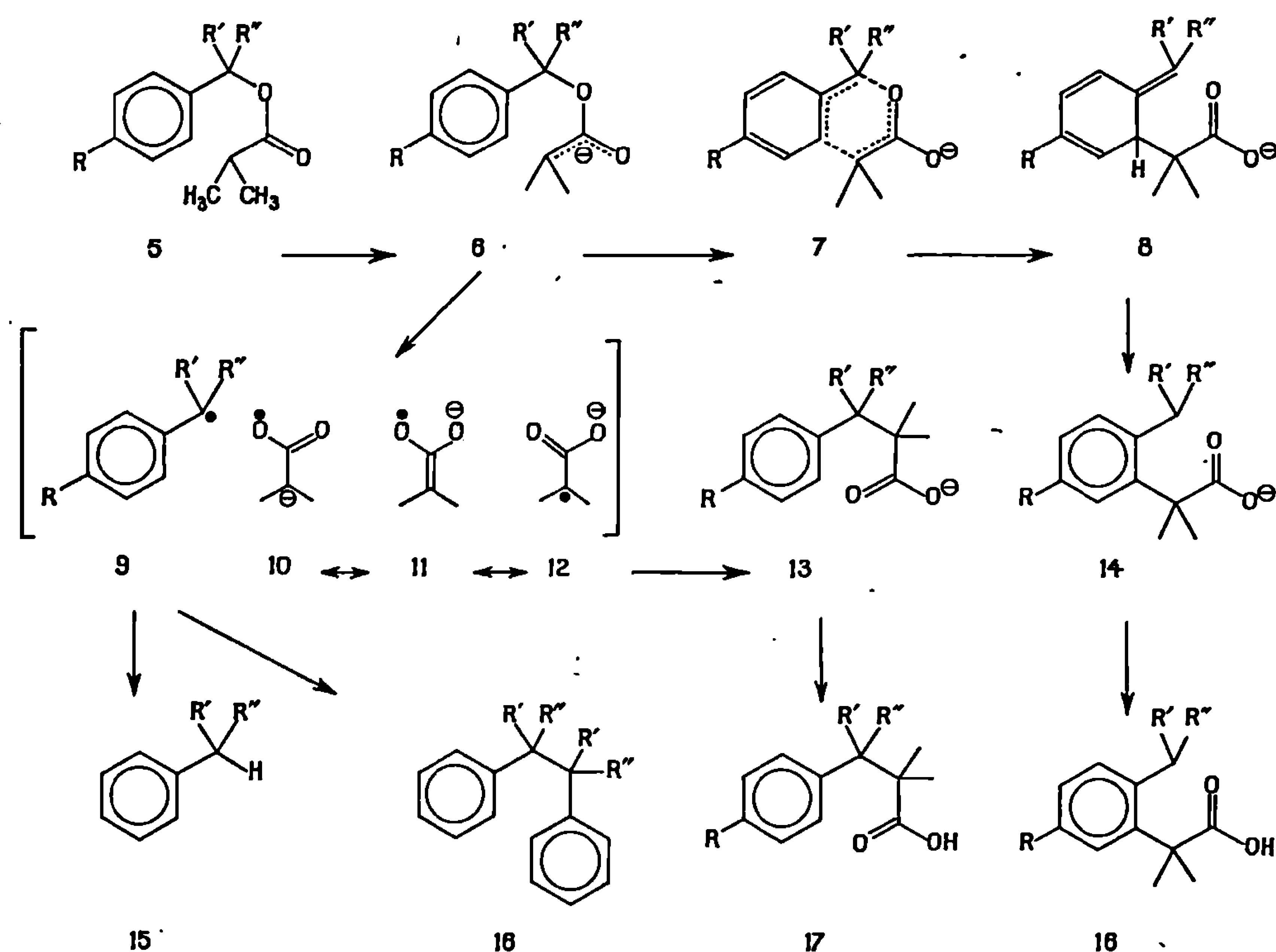
19 —décaline→ 20 35% 21 1%

Les acides 18 sont bien ceux qui correspondent à une transposition (I) → (II). Mais il était un peu surprenant d'obtenir aussi les acides 17.

L'étude des fractions neutres nous a permis d'éclaircir le mécanisme de la transposition 6 → 13. On a isolé en effet :

— du cumène 15, R′ = R″ = CH_3 et du diméthyl-2.3 diphényl-2.3 butane 16, R′ = R″ = CH_3 après le traitement de l'ester 5, R = H, R′ = R″ = CH_3;

— du diphénylméthane 15, R′ = H, R″ = C_6H_5 et du tetraphényl-1.1.2.2 éthane 16, R′ = H, R″ = C_6H_5, après le traitement de l'ester 5, R = R′ = H, R″ = C_6H_5.



La formation de ces hydrocarbures montre indirectement la présence de radicaux benzyles substitués pendant la réaction. Cela nous avait amenés à postuler une scission homolytique de la liaison —C—O— du carbanion-énolate 6 en un radical benzyle 9 et un anion radical 10 mésomère avec 11 et 12. Si d'autres exemples de cette rupture homolytique étaient déjà connus par solvolyse photochimique d'esters benzyliques [7], par contre la formation d'anions-radicaux du type 10 ⇔ 11 ⇔ 12 semblait être nouvelle à l'époque où nous réalisions ce travail. Plusieurs Mémoires viennent de paraître et ont porté sur des études de résonance paramagnétique électronique d'anions-radicaux du type 12. A. L. J. Beckwith et R. O. C. Norman [8] ont en effet enregistré le spectre R.P.E. du produit de réduction par un électron d'un sel de l'acide α-bromoisobutyrique ainsi que ceux des produits d'addition de divers radicaux sur le maléate de

sodium. K. Heusler et H. Loeliger ([13]) ont aussi étudié le spectre R. P. E. d'un anion-radical 12 obtenu par photodécomposition du tétraisobutyrate de plomb.

La transposition 6 → 13 semble présenter de grandes analogies avec le réarrangement du benzyloxy-α styrène (Ic) en β-phénylpropiophénone (IIIc) qui a été montré comme pouvant être catalysé par des radicaux libres ([9]).

Finalement, plusieurs publications récentes ont mentionné d'autres exemples de deux transpositions différentes se déroulant au cours de la même réaction, comme les réarrangements 1.3- et 1.5-sigmatropiques d'ylures de sulfonium ([10]), d'anions d'éthers allyliques ([11]) et un réarrangement anionique [3, 2]-sigmatropique entièrement carboné ([12]).

(*) Séance du 23 mars 1970.

([1]) (a) R. T. Arnold et S. Searles Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1150; (b) R. T. Arnold, W. E. Parham et R. M. Dodson, *Ibid.*, 71, 1949, p. 2439.

([2]) A. Jefferson et F. Scheinmann, *Quarterly Rev.*, 22, 1968, p. 391.

([3]) W. J. Lenoble, P. J. Crean et B. Gabrielsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1649.

([4]) S. M. Mc Elvain, H. I. Anthes et S. H. Shapiro, *Ibid.*, 64, 1942, p. 2525.

([5]) A. E. Wick, D. Felix, K. Steen et A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1964, p. 2425; D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick et A. Eschenmoser, *Ibid.*, 52, 1969, p. 1030.

([6]) K. C. Brannock, H. S. Pridgen et B. Thompson, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1815; S. Julia, M. Julia et G. Linstrumelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3499.

([7]) H. E. Zimmerman et V. R. Sandel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 915; d'autres références seront mentionnées dans le Mémoire détaillé.

([8]) A. L. J. Beckwith et R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.*, (B), 1969, p. 400 et 403; A. L. J. Beckwith et W. B. Gara, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5689 et 5691.

([9]) K. B. Wiberg, R. R. Kintner et E. L. Motell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 450.

([10]) J. E. Baldwin et R. E. Hackler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3646.

([11]) J. E. Baldwin, J. De Bernardis et J. E. Patrick, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 353; V. Rautenstrauch, *Chem. Comm.*, 1970, p. 4.

([12]) J. E. Baldwin et F. J. Urban, *Chem. Comm.*, 1970, p. 165.

([13]) K. Heusler et H. Loeliger, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, p. 1495.

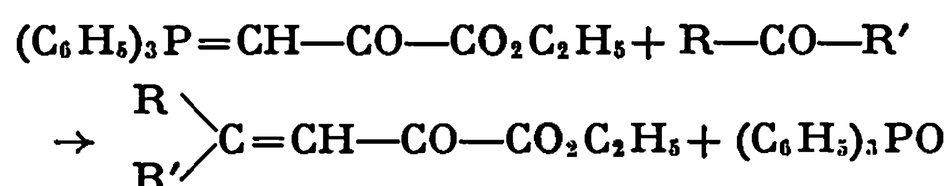
(Équipe de Recherche du C. N. R. S.,
Laboratoire de Synthèse de Produits naturels
de l'E.N.S.C.P.,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès aux esters α-cétoniques β-éthyléniques.* Note (*) de M. Maurice Le Corre, présentée par M. Henri Normant.

Le phosphorane $(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO{-}CO_2C_2H_5$, obtenu avec de bons rendements à partir du bromopyruvate d'éthyle, permet de préparer facilement par réaction de Wittig, les esters $RR'C{=}CH{-}CO{-}CO_2C_2H_5$.

En dehors de l'estérification des acides, dont la préparation est souvent difficile notamment en série aliphatique [1], aucune méthode ne permettait jusqu'à une date récente de préparer les esters α-cétoniques β-éthyléniques. En 1966 J. Lubochinsky et P. Maitte [2], décrivaient une nouvelle voie d'accès : condensation du chlorure d'éthoxalyle avec un alcène en présence de $SnCl_4$, qui conduisait dans les trois cas étudiés aux esters attendus avec un rendement de 28 à 55 %. L'année suivante M. et E. Levas effectuaient la synthèse de l'ester $CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2Et$ par décomposition thermique du produit d'addition homolytique de CCl_3Br à l'éthoxyacrylate d'éthyle [3] puis par condensation du chlorure d'éthoxalyle avec le dichloréthylène [4]. A la même époque E. Zbiral et E. Werner [5] obtenaient des esters α-cétoniques par oxydation des phosphoranes $(C_6H_5)_3P{=}C(OCH_3){-}CO{-}R$, méthode qu'ils généralisaient dans deux cas à des dérivés β-éthyléniques.

La synthèse, avec un rendement de 80 %, du phosphorane $(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO{-}CO_2C_2H_5$ à partir du bromopyruvate d'éthyle, nous a permis de préparer, par une voie tout à fait différente, des esters α-cétoniques β-éthyléniques très divers à chaîne latérale aliphatique, éthylénique ou aromatique :



Une étude systématique nous a montré que :

1° La condensation avec les aldéhydes mène sans difficulté, avec des rendements compris entre 40 et 87 %, aux esters α-cétoniques attendus ($R = CCl_3$, C_3H_7, $CCl_2{=}CCl$, C_6H_5, $p\text{-}NO_2C_6H_4$; $R' = H$). Il est toutefois nécessaire dans certains cas, d'utiliser un excès d'aldéhyde pour diminuer la formation de produits secondaires résultant de la condensation du céto-ester formé avec le phosphorane n'ayant pas encore réagi. Un seul échec est à signaler : la β, β-dichloracroléine conduit, dans les mêmes conditions que $CCl_2{=}CCl{-}CHO$, à un produit visqueux brun rougeâtre dont nous n'avons pas poursuivi l'étude.

2° Comme attendu, la réaction est beaucoup plus difficile dans le cas des cétones; il est en effet bien connu que les phosphoranes du type $(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO{-}R$ sont beaucoup plus stables et beaucoup moins réactifs que les alcoylidènephosphoranes. Les essais de condensation avec la cyclohexanone et l'acétophénone ont échoué; par contre, nous avons pu isoler à partir du pyruvate d'éthyle, un ester d'une série encore peu connue : le méthyl-2 céto-4 glutaconate d'éthyle



$$CO_2Et{-}C(CH_3){=}CH{-}CO{-}CO_2Et \quad \text{(Rdt 20 à 30 \%)}.$$

TRIPHÉNYLPHOSPHORANYLIDÈNEPYRUVATE D'ÉTHYLE :



$$(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO{-}CO_2C_2H_5.$$

On ajoute goutte à goutte une solution de bromopyruvate d'éthyle dans le benzène anhydre à une quantité équimoléculaire de triphénylphosphine dans le même solvant. Le sel obtenu est dissous dans l'acide chlorhydrique 0,5 N et le phosphorane précipité par addition d'un excès de bicarbonate de sodium. Le produit brut directement utilisable en synthèse, peut être recristallisé dans l'acétate d'éthyle ou le diméthylformamide. Solide blanc, F(D. M. F)187-188°; les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire confirment sa structure : $\nu_{C=O}$ ester 1723 et 1707 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ cétone 1558 ou 1575 cm^{-1} (dans CH_2Cl_2); $\delta.10^{-6}$ (dans $CDCl_3$ par rapport au T. M. S.) =CH doublet à 4,85 (J = 23,5 Hz).

L'étude des propriétés du sel de phosphonium et du phosphorane, actuellement en cours, sera développée dans une communication ultérieure.

ESTERS α-CÉTONIQUES β-ÉTHYLÉNIQUES. — Dans le cas des aldéhydes, on porte à reflux une solution dans le benzène ou le xylène du phosphorane (1 mole) et de l'aldéhyde (1 à 4 moles) puis après évaporation du solvant sépare l'oxyde de triphénylphosphine par addition d'hexane. L'ester $p\text{-}NO_2C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CO{-}CO_2Et$ peu soluble dans l'hexane et dans l'éthanol, est isolé après évaporation du xylène, par addition au résidu d'une quantité convenable d'éthanol (25 cm^3 pour 0,01 M d'aldéhyde initial).

TABLEAU I.

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CO{-}CO_2C_2H_5$$

	R.	R'.	Solvant.	Durée de réaction.	R—CO—R' (équivalent).	Rdt (%) (*).
(I)......	CCl_3	H	Benzène	15 mn	1	87
(II).......	C_3H_7	H	Xylène	4 h	4	55
(III).......	$CCl_2{=}CCl$	H	Benzène	1	1	55
(IV)......	C_6H_5	H	Xylène	4	4	40
(V).......	$p\text{-}C_6H_4(NO_2)$	H	»	4	2	42
(VI)......	CH_3	CO_2Et	—	10-15 mn	10	20-30

(*) Par rapport au phosphorane.

Le très faible rendement obtenu dans le cas du pyruvate d'éthyle en utilisant ce mode opératoire, nous a conduit à effectuer la réaction sans solvant. On chauffe à 100° jusqu'à dissolution (10 à 15 mn) un mélange de 0,04 M de phosphorane et de 0,4 M de pyruvate d'éthyle. Après traitement à l'hexane, l'excès de pyruvate est *rapidement* éliminé sous un vide de 10 à 15 mm et le résidu distillé (en l'absence de précaution le rendement est fortement abaissé par suite d'une réaction de l'ester β-éthylénique avec le pyruvate d'éthyle).

Les spectres infrarouge et de R. M. N. confirment la structure de ces esters et permettent de leur attribuer la configuration *trans* à l'exception de $CO_2Et-C(CH_3)=CH-CO-CO_2Et$ isolé sous la forme d'un mélange des deux isomères géométriques.

Le cétoester (II), $R = C_3H_7$ est partiellement énolisé comme l'a déjà signalé C. G. Wermuth [1].

TABLEAU II.

	É (°C/mm Hg).	F (°C) (éthanol).	Spectre infrarouge [a]. $\nu_{C=O}$ ester.	$\nu_{C=O}$ cétone.	Spectre R. M. N. [a] —CH=CH— δ (10⁻⁶).	J (Hz).
(I).....	72/0,2	Liq.	1759, 1733	1711, 1690	7,18–7,30	15,0
(II)....	54–55/0,3 [b]	»	1728	1695	6,56–7,10	16,0
(III)....	98–99/0,3	34–35	1758, 1730	1699, 1678	7,23–7,94	15,5
(IV)....	117–118/0,5 [c]	22–23	1752, 1727	1692, 1668	7,24–7,74	16,5
(V).....	–	121–122	1746, 1728	1696, 1671	7,68–8,08	16,5
(VI)....	82–83/0,3 [d]	Liq.	1753, 1725	1700	[e]	–

[a] Tous les spectres ont été effectués dans CCl_4 (ν en cm⁻¹, δ par rapport au T. M. S.) à l'exception de ceux du dérivé (V) déterminés dans CH_2Cl_2 (I. R.) et $CDCl_3$ (R. M. N.).

[b] n_D^{21} 1,4738, d_4^{21} 0,9971; litt. [1], $É_{0,05}$ 56°, n_D^{18} 1,400 à 1,4770, d_4^{18} 1,008.

[c] Litt. [6], $É_7$ 169-171°.

[d] Même après plusieurs distillations, le spectre de R. M. N. révèle la présence d'une petite quantité d'impureté.

[e] >C=CH 6,56 et 7,60 (*cis* et *trans*).

(*) Séance du 6 avril 1970.

[1] C. G. Wermuth, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1435.
[2] J. Lubochinsky et P. Maitte, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 732.
[3] M. et E. Levas, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 907.
[4] M. Levas, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 92.
[5] E. Zbiral et E. Werner, *Tetrahedron Lett.*, 18, 1966, p. 2001.
[6] M. Reimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 786.

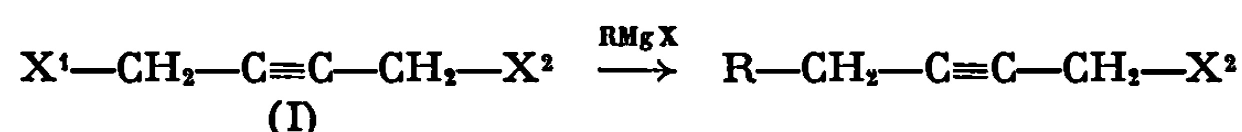
(*Laboratoire de Chimie organique C, Faculté des Sciences de Rennes, avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure d'éthyl-magnésium sur les alcoxy-4 dialkylamino-1 butynes-2.* Note (*) de MM. **René Mornet, Lucien Gouin** et **Jack Cousseau**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction du bromure d'éthyl-magnésium sur la triple liaison des alcoxy-4 dialkylamino-1 butynes-2 conduit à deux types de produits : produit éthylénique d'addition, le radical éthyle se fixant du côté de la fonction éther; et produit allénique résultant de la fixation du radical éthyle du côté de la fonction amine avec élimination du radical alcoxyle.

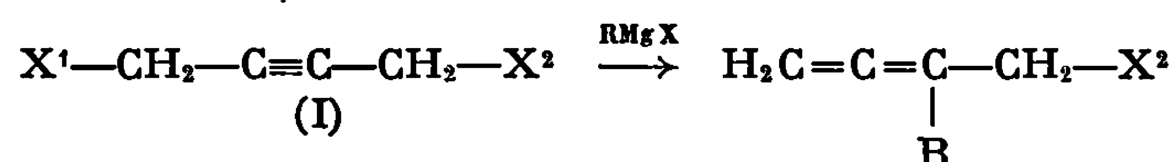
L'action des organomagnésiens saturés sur des acétyléniques du type $X^1-CH_2-C\equiv C-CH_2-X^2$ (I) (où X^1 et X^2 sont des atomes ou radicaux à caractère électroattracteur), a été étudiée dans les cas suivants : dichloro-1.4 butyne-2 (1), dibromo-1.4 butyne-2 (2), chloro-4 butyne-2 ol-1 (3), esters d'alcools α-acétyléniques γ-halogénés (4) et monoacétates de butyne-diols (5). On observe généralement deux types de réactions concurrentielles :

— Substitution, sans intervention de la triple liaison :



$$\underset{(I)}{X^1-CH_2-C\equiv C-CH_2-X^2} \xrightarrow{RMgX} R-CH_2-C\equiv C-CH_2-X^2$$

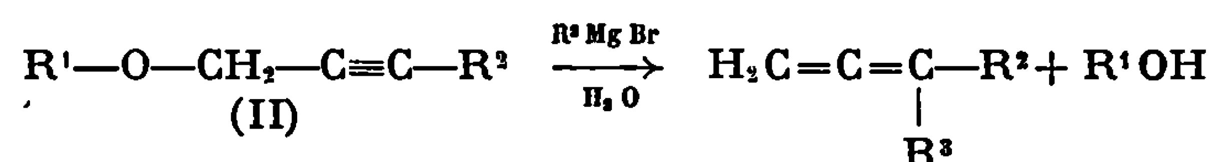
— Télésubstitution, avec formation de composé allénique :



$$\underset{(I)}{X^1-CH_2-C\equiv C-CH_2-X^2} \xrightarrow{RMgX} H_2C=C=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-CH_2-X^2$$

pour lesquelles $X^1 = Br, Cl, RCOO$ et $X^2 = Cl, Br, OH$.

Une réaction du deuxième type a également été mise en évidence (6) par action de bromures d'alkyl-magnésium sur des alcoxy-1 alcynes-2 (II) :



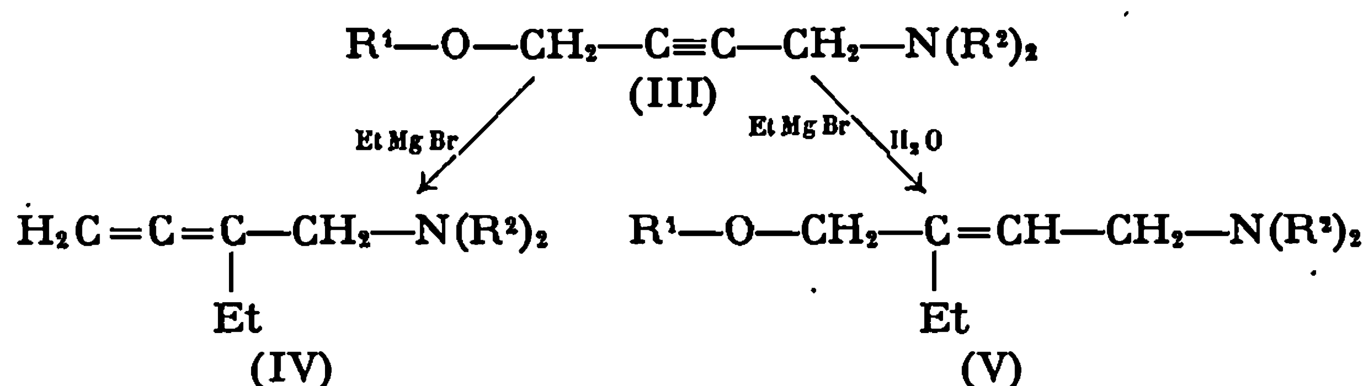
$$\underset{(II)}{R^1-O-CH_2-C\equiv C-R^2} \xrightarrow[H_2O]{R^3MgBr} H_2C=C=\underset{\displaystyle R^3}{\underset{|}{C}}-R^2 + R^1OH$$

Nous avons déjà signalé (7) la formation de composés alléniques, par action du bromure d'éthyl-magnésium sur les alcoxy-4 dialkylamino-1 butynes-2 (III). La présente Note a pour but de montrer que dans ce cas :

— les composés alléniques formés résultent d'une télésubstitution du type précédent;

— cette réaction n'est pas univoque, mais concurrencée par une addition du magnésien sur la triple liaison;

— les deux réactions concurrentielles résultent de la fixation du radical éthyle sur l'un ou l'autre des atomes de carbone de cette triple liaison :



— *Dialkylamino-1 éthyl-2 butadiènes-2.3* (IV) :

Ces composés sont facilement détectés par spectrographie infrarouge, grâce aux absorptions caractéristiques de la fonction allène :

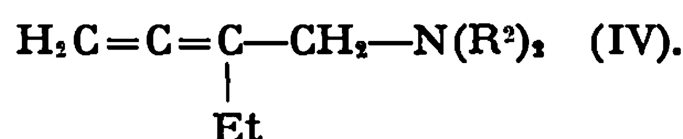
$$\nu_{C=C=C} = 1955 \text{ cm}^{-1}, \quad \delta_{=CH_2} = 845 \text{ cm}^{-1}.$$

Leur structure a été vérifiée par R. M. N. [8] (référence T. M. S.) :

$$\delta_{=CH_2} = 4,6.10^{-6} \text{ (multiplet)}, \quad \delta_{=C—CH_2—N} = 2,95.10^{-6} \text{ (triplet)}.$$

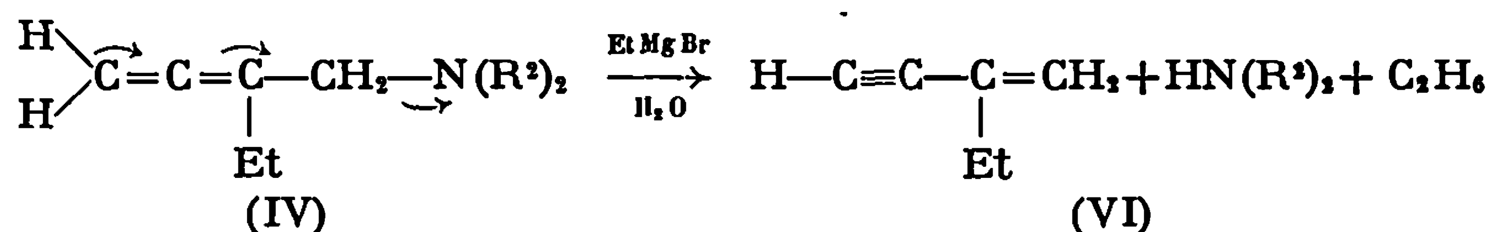
Ils sont difficilement purifiables par distillation et semblent s'isomériser à la chaleur. Nous avons pu cependant isoler les produits suivants :

TABLEAU I.



$N(R^2)_2$.	É (°C/mm).	n_D^t.	d_4^t.
di-*n*-propylamino	77-78/9	1,4530[23]	0,812[23]
di-*n*-butylamino	106/10	1,4562[23]	0,817[23]
Morpholino	85/9	1,4857[21]	0,934[21]

Les dialkylamino-1 éthyl-2 butadiènes-2.3 (IV) sont susceptibles de subir des réactions ultérieures en présence du magnésien. Nous avons mis en évidence, en particulier, la formation en quantités souvent importantes, d'éthyl-2 butène-1 yne-3 (VI) :



L'ényne (VI) a été caractérisé par ses spectres infrarouge et de R. M. N. :

Spectre infrarouge :

$$\nu_{=CH_2} = 3100 \text{ cm}^{-1}, \quad \delta_{=CH_2} = 900 \text{ et } 1810 \text{ cm}^{-1};$$

$$\nu_{C=C} = 1610 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{≡C—H} = 3\,280 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_{C≡C} = 2\,095 \text{ cm}^{-1}.$$

Spectre de R. M. N. (8) :

$$\delta_{=CH_2} = 5,25.10^{-6}$$ (multiplet mal résolu : 2 massifs),

$$\delta_{\equiv CH} = 2,8 .10^{-6}$$ (multiplet mal résolu : 1 massif),

$$\delta_{-CH_2-C\equiv C} = 2,15.10^{-6}$$ (quadruplet).

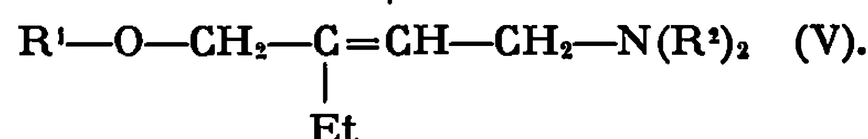
— *Alcoxy-1 dialkylamino-4 éthyl-2 butènes-3* (V) :

La structure de ces composés a été élucidée grâce à leurs spectres de R. M. N. (8) :

$\delta_{O-CH_2-C=} = 4,65.10^{-6}$ (singulet), $\delta_{N-CH_2-C=} = 2,85.10^{-6}$ (doublet).

Leur configuration (*cis* ou *trans*) n'a pas encore pu être précisée. Le tableau ci-dessous regroupe les constantes des produits isolés :

TABLEAU II.



R¹.	N(R²)₂.	É (°C/mm).	n_D^t.	d_4^t.
Méthyle	di-*n*-butylamino	132-133/9	$1,4515^{22}$	$0,846^{22}$
	di-*n*-propylamino	118/13	$1,4472^{24}$	$0,859^{24}$
	Diéthylamino	90/12	$1,4490^{21}$	$0,849^{21}$
	Diméthylamino	64-65/9	$1,4426^{21}$	$0,845^{21}$
	Pipéridino	110/10	$1,4722^{22}$	$0,905^{22}$
	Morpholino	121-122/9	$1,4740^{21}$	$0,967^{21}$
Éthyle	di-*n*-butylamino	139/10	$1,4504^{21}$	$0,840^{21}$
	di-*n*-propylamino	133,5/19	$1,4453^{26}$	$0,839^{26}$
	Diéthylamino	108,5/16	$1,4490^{21}$	$0,849^{21}$
	Diméthylamino	74/9	$1,4408^{22}$	$0,841^{22}$
	Pipéridino	123/10	$1,4708^{21}$	$0,899^{21}$
	Morpholino	128-129/9	$1,4710^{21}$	$0,953^{21}$

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Les réactions sont en général conduites dans l'oxyde de butyle, à 80°C, et en utilisant deux équivalents de bromure d'éthyl-magnésium par mole d'acétylénique (III). Cette dernière condition est nécessaire, pour que la consommation de l'acétylénique (III) soit complète, à cause des réactions ultérieures de l'allène (IV) formé.

Les rendements semblent sensiblement affectés par la température de la réaction, le solvant et la quantité relative de magnésien utilisé. A titre d'exemple, l'éthoxy-4 di-*n*-butylamino-1 butyne-2 (III *a*), réagissant dans l'oxyde de butyle ou le benzène, en présence de quantités différentes de bromure d'éthyl-magnésium, nous a donné les rendements en produit d'addition indiqués dans le tableau III.

TABLEAU III.

$$\underset{\text{(III a)}}{Et-O-CH_2-C\equiv C-CH_2-NBu_2} \xrightarrow{EtMgBr} Et-O-CH_2-\underset{\underset{Et}{|}}{C}=CH-CH_2-NBu_2$$

Équivalents Et MgBr/mole.....	2	3	2	3
Solvant....................	Bu_2O	Bu_2O	Benzène	Benzène
Rendement (%)............	46	56	58	61

Ces résultats suggèrent une participation des fonctions éther et amine tertiaire du produit de départ (III) à la solvatation du magnésien, plus ou moins importante selon la quantité de ce dernier et le solvant utilisé, et susceptible d'orienter la réactivité de la triple liaison. Il semble cependant difficile de rendre totale la réaction d'addition, car la télésubstitution, favorisée aux basses températures, possède apparemment une énergie d'activation plus faible.

(*) Séance du 6 avril 1970.

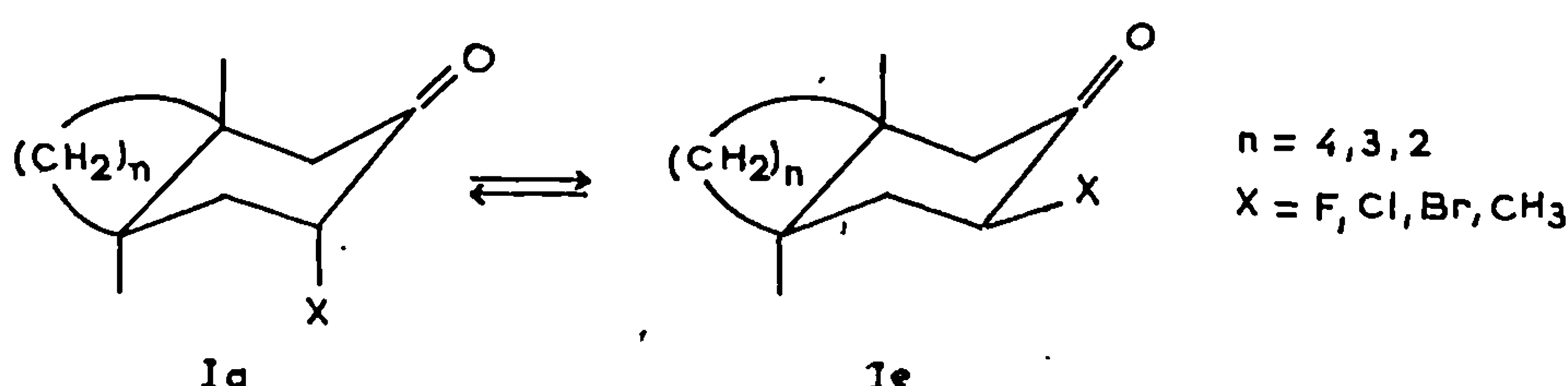
(1) R. Y. LEVINA, Y. S. SHABAROV et U. R. SKAVARCHENKO, *Z. Obshch. Khim.*, 20, 1950, p. 294.
(2) N. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.
(3) S. GÉLIN, R. GÉLIN et M. ALBRAND, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1183.
(4) P. PERRIOT et M. GAUDEMAR, Communication orale, Soc. chim. Fr., Paris, le 13 mars 1970.
(5) M. L. ROUMESTANT et J. GORE, Communication orale, Soc. chim. Fr., Section Marseille-Nice, 16 octobre 1969.
(6) G. M. MKRYAN, S. M. GASPARYAN, E. A. AVETISYAN et SH. L. MNDZHOYAN, *Arm. Khim. Zh.*, 21 (2), 1968, p. 124; *Chem. Abstr.*, 69, 1968, 66803 *v*.
(7) R. MORNET et L. GOUIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1724.
(8) Spectromètre « Varian » A 60 de la Faculté des Sciences de Nantes (Prof. G. J. Martin), Référence T. M. S.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Collège Scientifique Universitaire,
B. P. nº 2001,
boulevard Lavoisier,
Belle-Beille,
49-*Angers, Maine-et-Loire.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Équilibres d'épimérisation des bicyclo* (4.3.o) *nonanones*-3 trans *substituées en position* 4 ($X = F$, Cl, Br, CH_3, OCH_3). Note (*) de M. **Jean-Claude Jallageas** et Mme **Éliette Casadevall**, transmise par M. Max Mousseron.

La position des équilibres d'épimérisation des bicyclo (4.3.o) nonanones-3 *trans* substituées en 4 a été déterminée dans plusieurs solvants par R.M.N. et par des méthodes chromatographiques. Nous avons mis en évidence l'influence du substituant et du solvant sur les pourcentages respectifs des cétones α-substituées axiales et équatoriales à l'équilibre.

L'étude comparative des équilibres d'épimérisation des cétones α-substituées de structures bicycliques rigides (I *a* ⇌ I *e*)



devrait nous permettre de mettre en évidence la déformation du noyau cyclohexanique provoquée par sa jonction 1.2 *trans* avec un petit cycle. Nous décrirons ici les résultats obtenus en série bicyclo (4.3.o) nonanique *trans*.

*Équilibres d'épimérisation des halogéno-*4 *bicyclo* (4.3.o) *nonanones*-3 trans. — Les équilibrages de ces halogénocétones ([1]) ont été effectués suivant un processus identique à celui indiqué pour les halogéno-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones ([2]).

Les pourcentages d'halogénocétone axiale à l'équilibre, consignés dans le tableau, ont été déterminés respectivement :

— par R. M. N. : évaluation des surfaces des signaux du proton axial et du proton équatorial « géminé » à l'halogène pour les équilibrages à partir de (I *a*) (1) et à partir de (I *e*) (2);

— par chromatographie sur colonne de silice des halohydrines obtenues par réduction du mélange de (I *e*) et (I *a*) (3);

— par CPV (4);

— par étude R. M. N. du produit de bromation directe de la bicyclo (4.3.o) nonanone-3 *trans* dans l'acide acétique (5).

Le tableau montre l'influence du solvant déjà plusieurs fois signalée sur la position de l'équilibre ([3]), qui est généralement déplacé vers la forme

TABLEAU.

Formule.		X = Br.	X = Cl.	X = F.
AcOH (ε = 6,2)	(1).......	65	56	
	(2).......	63	55	
	(3).......	62–65	54–57	
	(5).......	65	–	
HCOOH(ε = 56,1)	(1).	55		
Dioxanne (ε = 2,2)	(1).......	65	55	23
	(2).......	64	54	22
	(3).......	62–65	54–57	–
	(4).......	–	–	24
CCl_4 (ε = 2,2)	(1).......	80	67	36
	(2).......	82	65	35
	(3).......	79–81	64–67	–
	(4).......	–	–	34

équatoriale la plus polaire lorsque la constante diélectrique du solvant croît. Pour le dioxanne toutefois, dont la constante diélectrique est égale à celle du tétrachlorure de carbone, il semble que le déplacement de l'équilibre doit dans ce cas être attribué à une solvatation spécifique de la forme équatoriale dont l'approche par le solvant est plus facile ([4]).

Enfin, ce tableau met en évidence l'influence de l'halogène, pour laquelle aucune interprétation entièrement satisfaisante n'a pu être donnée jusqu'ici ([5]).

Équilibres d'épimérisation des méthyl-4 et méthoxy-4 bicyclo (4.3.0) *nonanones*-3 trans. — Le processus expérimental de la synthèse de ces cétones est résumé dans le schéma.

Le traitement de l'époxy-3.4 bicyclo (4.3.0) nonane *trans* par le diméthylmagnésium en solution éthérée et par le méthylate de sodium en solution méthanolique conduit respectivement aux alcools (II *a*) et (II *b*) pour lesquels la configuration des substituants est *trans* diaxiale conformément à la règle générale d'ouverture des époxydes ([6]). Ces configurations ont été précisées par les spectres infrarouge et R. M. N.

(II *a*) F 41°C; temps de rétention en CPV (XE 60 à 130°) : 8 mn 30 s. Infrarouge : ν_{O-H} 3 620 cm^{-1} et ν_{C-OH} 947, 995 et 1025 cm^{-1}; R. M. N. (CCl_4) : proton géminé à OH : multiplet à $\delta = 3{,}7.10^{-6}$, $\Gamma = 6$ c/s ; protons du méthyle : doublet à $\delta = 0{,}94.10^{-6}$, $\Gamma = 7$ c/s (Γ = largeur à mi-hauteur).

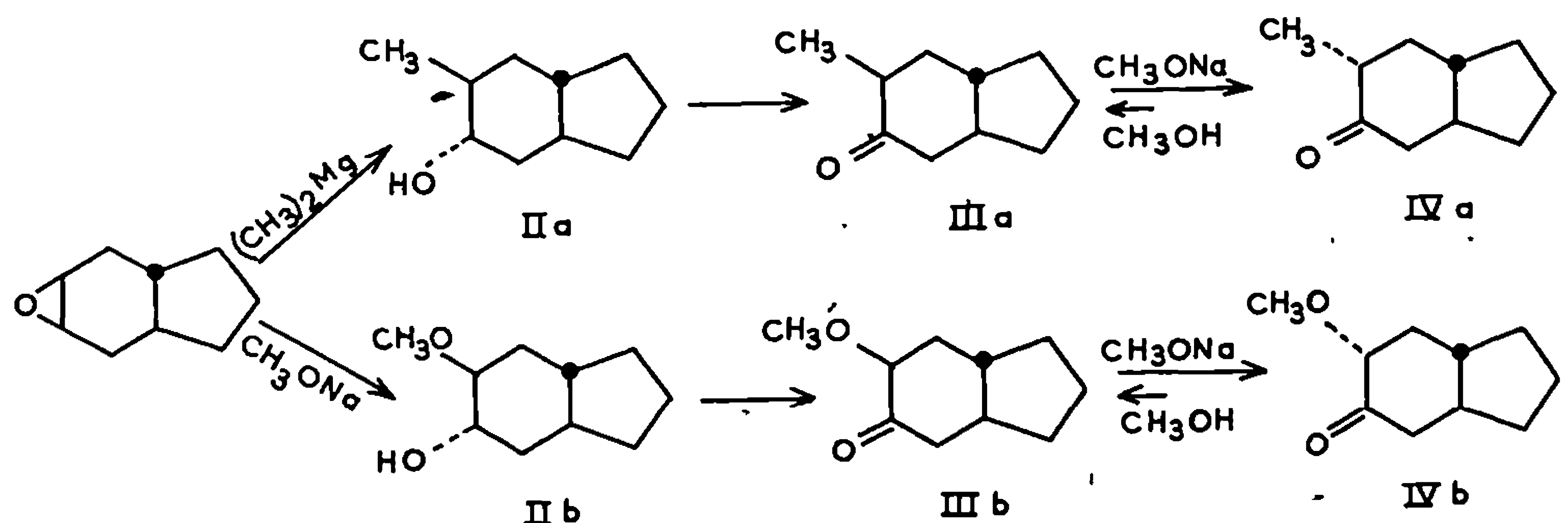
Analyse : $C_{10}H_{18}O$, calculé %, C 77,92; H 11,69; O 10,38; trouvé %, C 77,94; H 11,82; O 10,14.

(II *b*) $É_{20}$ 135°; temps de rétention en CPV (XE 60 à 145°) : 12 mn. Infrarouge : ν_{O-H} 3 620 cm^{-1} et ν_{C-OH} 970, 1000 et 1032 cm^{-1}; R. M. N. (CCl_4) : proton géminé à OH : multiplet à $\delta = 3{,}86.10^{-6}$, $\Gamma = 6$ c/s; proton géminé à OCH_3 : multiplet à $\delta = 3{,}30.10^{-6}$, $\Gamma = 7$ c/s.

Analyse : $C_{10}H_{18}O_2$, calculé %, C 70,59; H 10,59; O 18,83; trouvé %, C 70,57; H 10,66; O 18,93.

L'oxydation de ces alcools par l'anhydride chromique en milieu non équilibrant fournit quantitativement les cétones III à substituant axial.

(III *a*) Temps de rétention en CPV (Carbowax à 140°) : 7 mn 30 s. Infrarouge (CCl_4) : ν_{C-O} 1711 cm^{-1}; ultraviolet (EtOH) : $\lambda_{max} C=O$: 290 nm ($\varepsilon = 36$); R. M. N. (CCl_4) : doublet du méthyle à $\delta = 1{,}21 . 10^{-6}$, J = 6,5 c/s.



(III *b*) Temps de rétention en CPV (Carbowax à 170°) : 7 mn. Infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O}$ 1718 cm^{-1}; ultraviolet (EtOH) : $\lambda_{max} C=O$: 305 nm ($\varepsilon = 5$); R. M. N. (CCl_4) : multiplet à $\delta = 3{,}3 . 10^{-6}$, $\Gamma = 5$ c/s.

Ces cétones sont équilibrées en milieu méthanolique en présence de méthylate de sodium; l'analyse du produit brut d'équilibrage est faite par CPV avec une très bonne précision.

Le pourcentage d'épimère axial est égal respectivement à 15 % pour la méthyleétone et à 23 % pour la méthoxycétone.

Ces différents résultats comparés à ceux obtenus dans les mêmes conditions à partir des halogéno-3 décalones-2 *trans* nous ont permis de mettre en évidence qualitativement un plissement du cycle en C_6 dans le système bicyclo (4.3.0) nonanique *trans* [7] au niveau du dièdre de jonction, accompagné d'un aplatissement du dièdre en para.

(*) Séance du 9 février 1970.

(1) J. C. JALLAGEAS, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1969, p. 4321.

(2) P. MOREAU, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2013.

(3) *a*. J. ALLINGER et N. L. ALLINGER, *Tetrahedron*, 2, 1958, p. 64; *b*. J. PETRISSANS, R. RAVELOJAONA et J. DESCHAMPS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1249; *c*. YUH-HSU PAN et J. B. STOTHERS, *Canad. J. Chem.*, 45, 1967, p. 2943.

(4) J. B. HYNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 304.

(5) *a*. N. L. ALLINGER, J. CHOW-TAI et M. A. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4495; *b. voir* (3), *c*; *c*: L. MION, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim., Fr.* 1968, p. 2950.

(6) R: E. PARKER et N. S. ISAACS, *Chem. Rev.*, 59, 1959, p. 737.

(7) J. C. JALLAGEAS, *Thèse de Doctorat*, Montpellier, 1969.

(*Laboratoire associé au C.N.R.S.* n° 82,
Faculté des Sciences de Montpellier,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

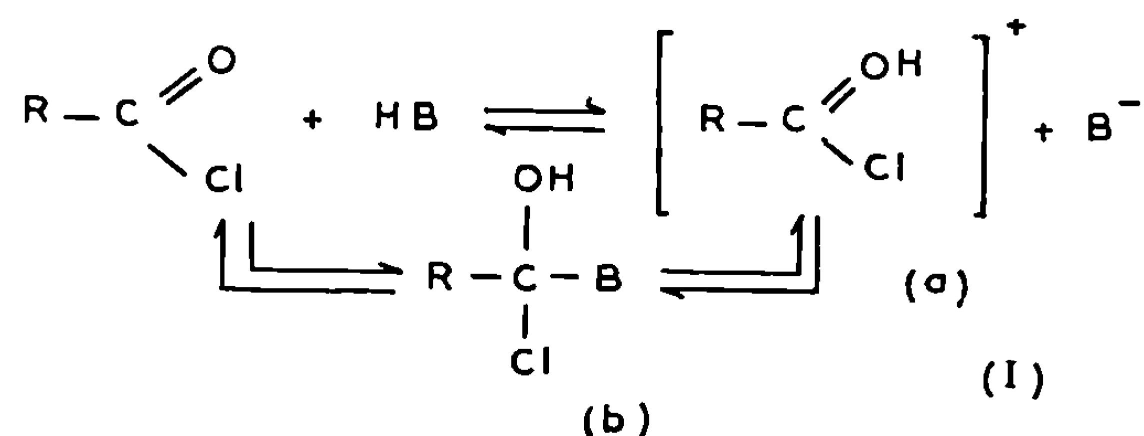
CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et réactivité des solutions d'halogénure d'acyle et d'acide protonique fort.* Note (*) de MM. **Robert Corriu** et **Guy Dabosi**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous avons étudié les réactions des bromures et fluorures d'acyle en présence d'acide protonique fort sur le cyclohexène et le noyau aromatique. Les résultats obtenus sont analogues à ceux des chlorures d'acyle. Les conclusions obtenues dans ce dernier cas peuvent être étendues à tous les halogénures d'acyle : Il existe dans les solutions halogénures d'acyle-acide protonique fort des ions halogéno-acyloxonium ainsi qu'un produit d'addition entre l'acide protonique et l'halogénure d'acyle.

Dans un précédent travail [(1), (2), (3)] nous avons étudié la structure des solutions équimoléculaires formées, d'une part entre CH_3COCl et chacun des acides H_2SO_4, $HClSO_3$, $HFSO_3$ et d'autre part, celles formées entre C_6H_5COCl et ces mêmes acides. L'étude des produits obtenus au cours des réactions de ces différents systèmes sur le noyau aromatique et sur le cyclohexène nous a permis de généraliser les conclusions obtenues après l'étude des systèmes $RCOCl-H_2SO_4$.

Dans chacun des systèmes existent des ions chloroacétyloxonium (*a*) et un produit d'addition de l'acide protonique sur le carbonyle du chlorure d'acide (*b*).

La structure des solutions de chlorure d'acide R-COCl et d'acide protonique HB peut en première approximation être représentée par le schéma suivant :



Il nous a paru intéressant d'étendre ce schéma au cas des fluorures d'acyle et bromures d'acyle; nous avons donc étudié les réactions des systèmes R-COX-HB d'une part avec le cyclohexène, d'autre part avec le noyau aromatique. ($R = CH_3, C_6H_5$; $X = F, Br$; $HB = H_2SO_4, HClSO_3, HFSO_3$.)

Réaction avec le cyclohexène. — Les résultats sont consignés dans les tableaux I et II.

— Les cétones ont été dosées par polarographie et chromatographie en phase gazeuse.

TABLEAU I.

Système.	(a) (%).	(b) (%).	(c) (%).	(d) (%).	(e) (%).	(f) (%).
Phase organique :						
Cyclohexanol	2	4	Traces	Traces	18	3
Acétate de cyclohexyle	4	2	5	7	5	5
Méthylcyclohexènylcétone	Traces	4	5	2	10	11
Bromocyclohexane	4	5	1	–	–	–
Dibromocyclohexane	35	18	16	–	–	–
Phase aqueuse :						
Acide cyclohexène-1 sulfonique	37	37	26	7	17	6
Sulfate acide de cyclohexyle	3	7	1	2	7	4

(a) $CH_3COBr-H_2SO_4$; (b) $CH_3COBr-HClSO_3$; (c) $CH_3COBr-HFSO_3$; (d) $CH_3COF-H_2SO_4$; (e) $CH_3COF-HClSO_3$; (f) $CH_3COF-HFSO_3$.

TABLEAU II.

Système.	(a) (%).	(b) (%).	(c) (%).	(d) (%).	(e) (%).	(f) (%).
Phase organique :						
Cyclohexanol	Traces	2	Traces	4	8	11
Benzoate de cyclohexyle	»	2	9	7	6	4
Phénylcyclohexènyl cétone	»	1	2	1	3	4
Bromocyclohexane	7	4	12	–	–	–
Dibromocyclohexane	15	3	10	–	–	–
Phase aqueuse :						
Acide cyclohexène sulfonique	3	8	11	10	18	7
Sulfate acide de cyclohexyle	6	4	4	3	3	1

(a) $C_6H_5COBr-H_2SO_4$; (b) $C_6H_5COBr-HClSO_3$; (c) $C_6H_5COBr-HFSO_3$; (d) $C_6H_5COF-H_2SO_4$; (e) $C_6H_5COF-HClSO_3$; (f) $C_6H_5COF-HFSO_3$.

— Le cyclohexanol, les esters et les dérivés bromés par chromatographie en phase gazeuse.

— L'acide cyclohexène sulfonique est dosé par retour en présence d'un excès de brome par iodométrie dans la solution aqueuse à froid.

— Le sulfate acide de cyclohexyle contenu dans la phase aqueuse se décompose à chaud en présence de soude. Il libère du cyclohexène [2]. Un nouveau dosage analogue au précédent mesure le nombre total de molécules présentant une double liaison. Par différence avec les résultats du dosage précédent on en déduit la quantité de cyclohexène libérée et, par là même, la quantité de sulfate acide de cyclohexyle (des vérifications gravimétriques ont été effectuées à ce sujet).

Les résultats obtenus sont bien analogues à ceux obtenus dans le cas des chlorures d'acyle [2].

Réaction avec les aromatiques. — Là aussi les résultats confirment ceux déjà obtenus avec les chlorures d'acyle surtout dans le cas du fluorure. (Les bromures ont tendance à se décomposer en milieu acide fort pour donner du brome lequel conduit aux dérivés bromés).

On peut citer par exemple la réaction du mésitylène qui en présence de fluorure d'acétyle et d'acide fluorsulfonique conduit à 7 % de fluorure de triméthyl-2.4.6 benzène sulfonyle et 18 % de mésityl-méthyl-cétone.

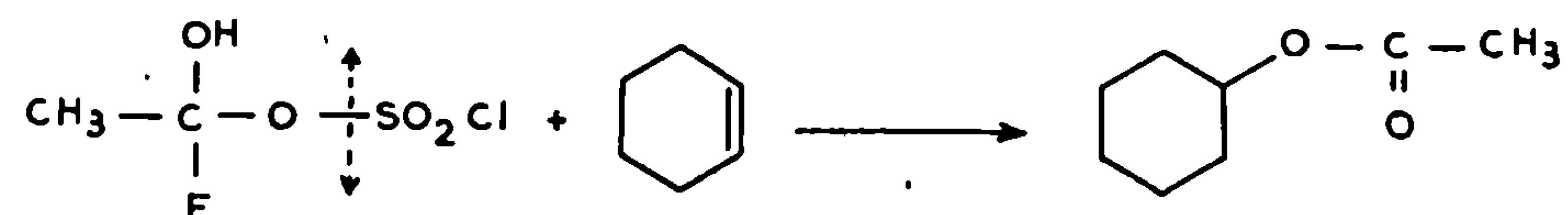
La réaction du mésitylène sur le système $C_6H_5COF-HFSO_3H$ donne 8 % de fluorure de triméthyl-2.4.6 benzène sulfonyle et 44 % de mésityl-phényl-cétone.

Enfin la réaction du *m*.xylène sur le même système donne 1 % de fluorure de diméthyl-2.4 benzène sulfonyle et 9 % de diméthyl-2.4 benzophénone.

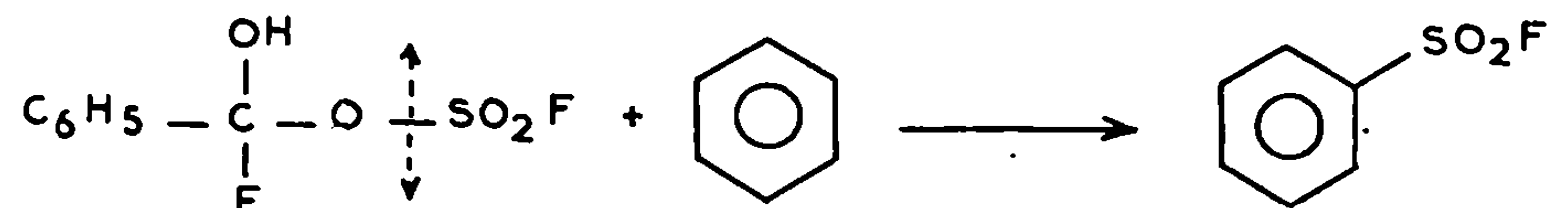
Les différents fluorures ont été identifiés à partir de ces mêmes produits préparés par une autre voie ([4]).

Le schéma initial (I) rend bien compte des quatre réactions principales produites par ces systèmes.

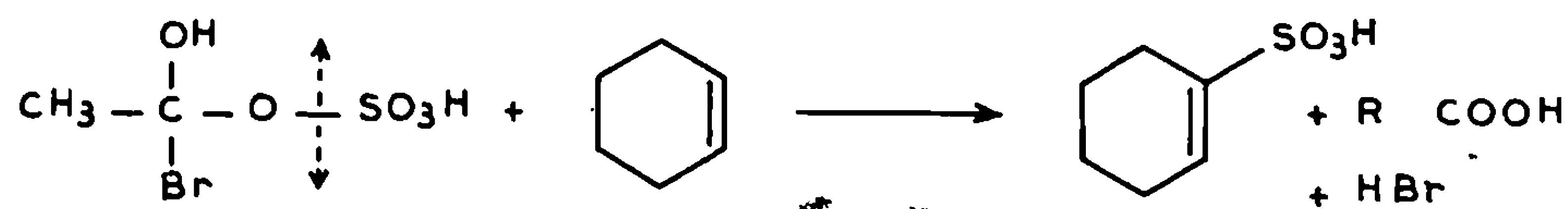
Le produit d'addition (*b*) est responsable de l'existence d'esters de cyclohexyle. C'est la coupure de la liaison S—O qui entraîne la formation des esters :



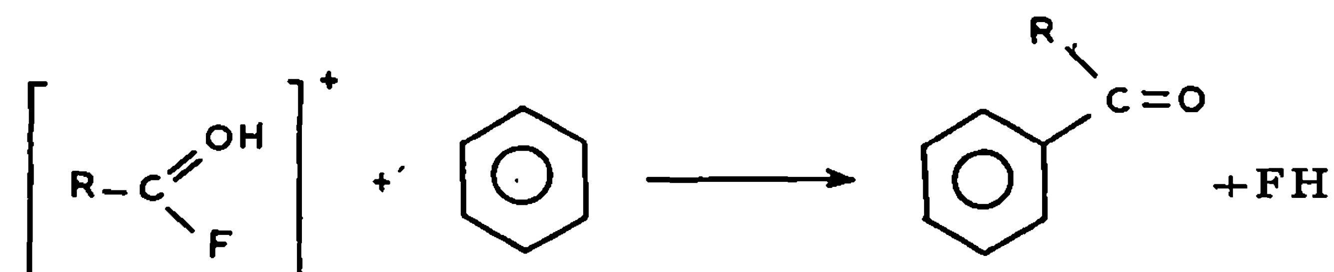
Cette coupure explique également l'existence des fluorures de sulfonyle dans le réaction des systèmes $HFSO_3$-C_6H_5COF avec les aromatiques.



Elle explique enfin l'apparition de l'acide cyclohexène sulfonique dans la réaction des systèmes H_2SO_4-CH_3COBr sur le cyclohexène. Les systèmes étudiés sont des agents de sulfonation plus actifs que H_2SO_4. Ce dernier réagit en effet sur le cyclohexène en ne donnant que du sulfate de cyclohexyle.



Par contre, la formation de cétone est due aux ions halogéno-acyloxonium par attaque du noyau aromatique sur le carbone électriquement déficient.



Le schéma proposé (I) semble donc général. On a vu qu'on pouvait l'appliquer à différents acides protoniques forts. Nous démontrons ici que nous pouvons l'étendre aussi à différents halogénures d'acyle.

(*) Séance du 2 mars 1970.

(1) R. Corriu, C. Coste et G. Dabosi, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3632.
(2) F. Carré et R. Corriu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2898.
(3) F. Carré, R. Corriu et G. Dabosi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2905.
(4) W. Steinkopf et K. Bucheim, *J. Prakt. Chem.*, 117, 1927, p. 1-82.

(Laboratoire associé au C.N.R.S. nº 82, Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Conformation des bicyclo*-[3.3.o] *octanes*. Note (*) de M. **Robert Granger**, Mlles **Lucette Bardet**, **Claire Sablayrolles** et M. **Jean-Pierre Girard**, transmise par M. Max Mousseron.

L'attribution des vibrations en spectrométrie Raman et infrarouge permet de proposer une conformation pour les *cis* et *trans*-bicyclo-[3.3.o] octanes.

Depuis que les configurations ([1]) des bicyclo-[3.3.o] octanes et leurs cétones ont été établies, quelques études comparatives seulement ont mis en lumière de notables écarts traduisant leur géométrie particulière ([2]), les recherches s'appuyant sur les méthodes spectrométriques R.M.N., infrarouge, Raman et ultraviolette étant limitées, presque exclusivement, au *cis*-bicyclo [3.3.o] octane et, de plus, ne répondant pas à une analyse suffisamment approfondie [([3]) à ([6])].

TABLEAU I.

Trans-bicyclo-[3.3.o[*octane*.

Sym. C_{2h}.	Attrib.	Raman. ν (cm⁻¹).	ρ.	Infra-rouge ν (cm⁻¹).	Sym. C_{2h}.	Attrib.	Raman. ν (cm⁻¹).	ρ.	Infra-rouge ν (cm⁻¹).
A_g...	ν (CH)	2 952	P	–	B_g...	δ (CCH_a)	1 187	dp	–
A_u...	ν (CH)	–		2 950	B_u...	δ (CCH_a)	–		1 160
A_g...	ν (CH)	2 918	ép	–	B_g...	*r* (CH_2)	1 125	dp	–
B_g...	ν (CH)	2 910	ép	–	A_g...	*tw* (CH_2)	1 108	P	–
A_u...	ν (CH)	–		2 907	B_u...	*r* (CH_2)	–		1 080
B_u...	ν (CH)	–		–	A_u...	*tw* (CH_2)	–		1 060
B_g...	ν (CH)	2 875	dp	–	B_u...	*w* (CH_2)	–		1 040
B_u...	ν (CH)	–		2 870	B_g...	*w* (CH_2)	1 010	ff	–
A_g...	ν (CH)	2 869	P	–	B_g...	ν (CC)	952	dp	–
A_u...	ν (CH)	–		–	B_u...	ν (CC)	–		940
B_g...	ν (CH)	2 842	dp	–	A_g...	*r* (CH_2)	944	P	–
B_u...	ν (CH)	–		–	A_u...	*r* (CH_2)	–		932
B_u...	ν (CH_a) (?)	–		2 702	B_g...	ν (CC)	917	ff	–
A_g...	ν (CH_a) (?)	2 698	f	–	B_u...	ν (CC)	–		890
A_g...	δ (CH_2)	1 475	P	–	A_g...	ν (CC)	879	P	–
A_u...	δ (CH_2)	–		1 458	B_u...	*r* (CH_2)	–		854
B_g...	δ (CH_2)	1 449	dp	–	B_g...	*r* (CH_2)	–		–
B_u...	δ (CH_2)	–		–	A_u...	ν (CC)	–		812
A_g...	δ (CH_2)	–		–	A_g...	ν (CC)	817	P	–
A_u...	δ (CH_2)	–		1 444	A_g...	δ (CCH_a)	777	ff	–
B_g...	*w* (CH_2)	1 373	dp	–	A_u...	δ (CCH_a)	–		745
B_u...	*w* (CH_2)	–		1 359	B_u...	δ (CCC)	–		610
A_g...	*w* (CH_2)	1 333	P	–	B_g...	δ (CCC)	590	dp	–
B_g...	*tw* (CH_2)	1 292	dp	–	A_g...	δ (CCC)	571	P	–
A_u...	*w* (CH_2)	–		1 284	A_u...	δ (CCC)	–		–
B_u...	*tw* (CH_2)	–		1 261	A_g...	δ (CCC_a)	485	P	–
A_g...	ν (CC)	1 258	P	–	B_u...	δ (CCC_a)	–		465
A_u...	ν (CC)	–		1 245	B_g...	τ (CCC)	438	ff	–
A_u...	*tw* (CH_2)	–		1 225	A_u...	τ (CCC)	–		372
A_g...	*tw* (CH_2)	1 227	P	–	B_u...	τ (CCC)	–		–

TABLEAU II.

Cis-bicyclo-[3.3.0] *octane.*

Sym. C_s.	Attrib.	Raman. ν (cm⁻¹).	Raman. ρ.	Infra-rouge ν (cm⁻¹).	Sym. C_s.	Attrib.	Raman. ν (cm⁻¹).	Raman. ρ.	Infra-rouge ν (cm⁻¹).
A'...	ν (CH)				A'...	δ (CCH$_a$)	1 187	P	1 190
A'...	ν (CH)	2 950	P	–	A"...	δ (CCH$_a$)	1 180	ff	1 182
A'...	ν (CH)				A"...	*tw* (CH$_2$)	1 169	dp	1 170
A"...	ν (CH)	2 940	dp	2 941	A"...	*tw* (CH$_2$)	–		1 162
A"...	ν (CH)				A"...	*r* (CH$_2$)	1 126	dp	1 125
A'...	ν (CH)	2 929	ép	–	A'...	*r* (CH$_2$)	1 069	ép	1 069
A'...	ν (CH)				A"...	*r* (CH$_2$)	1 051	dp	–
A"...	ν (CH)	2 905	ép	2 905	A"...	*w* (CH$_2$)	1 032	dp	1 033
A"...	ν (CH)	2 889	dp	–	A'...	*w* (CH$_2$)	1 010	P	1 004
A'...	ν (CH)	2 858	P	2 862	A"...	ν (CC)	997	ép	996
A'...	ν (CH)	–		–	A'...	*r* (CH$_2$)	980	P	980
A'...	ν (CH)	–		–	A"...	ν (CC)	944	dp	943
A"...	ν (CH$_a$)	–		2 745	A'...	*r* (CH$_2$)	–		918
A'...	ν (CH$_a$)	–		–	A'...	ν (CC)	915	P	914
A'...	δ (CH$_2$)	1 475	P	1 474	A'...	ν (CC)	901	P	900
A'...	δ (CH$_2$)				A'...	*r* (CH$_2$)	873	P	875
A'...	δ (CH$_2$)	–		1 468	A'...	ν (CC)	829	P	829
A'...	δ (CH$_2$)				A"...	ν (CC)	796	ff	796
A"...	δ (CH$_2$)	1 451	dp	1 451	A'...	ν (CC)	763	P	761
A"...	δ (CH$_2$)	1 446	dp	–	A'...	δ (CCH$_a$)	733	ff	–
A"...	*w* (CH$_2$)	–		1 350	A"...	δ (CCH$_a$)	–		665
A"...	*w* (CH$_2$)	1 335	dp	–	A'...	δ (CCC)	586	P	585
A'...	*w* (CH$_2$)	1 327	P	1 328	A"...	δ (CCC)	542	dp	545
A"...	*w* (CH$_2$)	1 310	dp	1 312	A'...	δ (CCC)	532	P	532
A'...	*tw* (CH$_2$)	1 297	ep	1 298	A"...	δ (CCC)	525	dp	–
A"...	*tw* (CH$_2$)	1 281	dp	1 280	A'...	δ (CCC$_a$)	514	P	510
A"...	ν (CC)	1 260	ff	–	A"...	δ (CCC$_a$)	–		465
A'...	ν (CC)	1 248	P	1 250	A'...	τ (CCC)	390	P	390
A"...	*tw* (CH$_2$)	1 235	dp	1 236	A"...	τ (CCC)	356	dp	–
A'...	*tw* (CH$_2$)	1 198	P	1 200	A'...	τ (CCC)	287	P	–

(P : polarisé; dp : dépolarisé; ép : épaulement; ff : très faible).

L'objet de cette Note est précisément de comparer ces édifices à travers les carbures et les cétones en position 3 en s'appoyuant sur les spectres de vibration infrarouge et Raman.

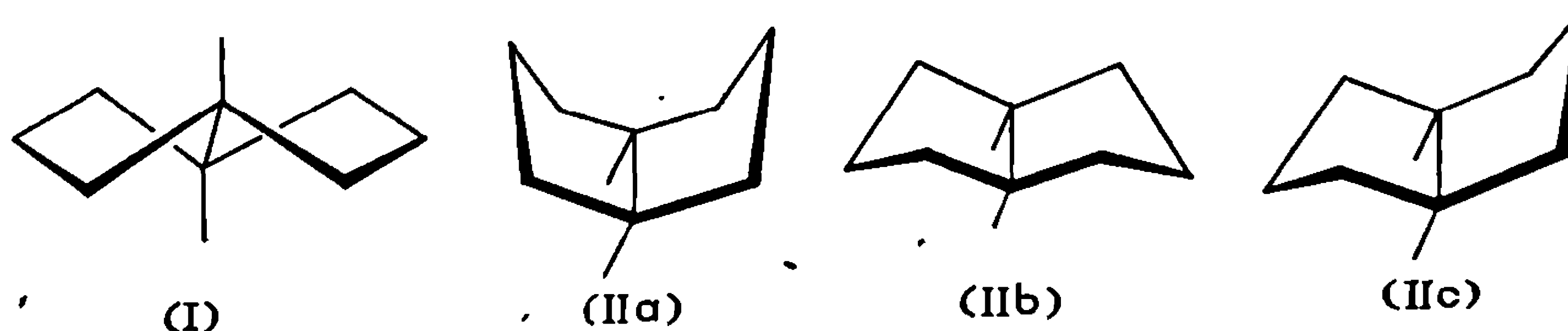
En supposant que les deux anneaux adoptent une des deux conformations privilégiées du cyclopentane, la configuration *trans* (I) entraîne l'appartenance au groupe de symétrie C_{2h}. A la configuration *cis* (II) peuvent correspondre trois conformations suivant que les atomes de carbone C_3 et C_7 sont à l'intérieur ou à l'extérieur du dièdre $C_2C_1C_5C_6$ (II*a*) et (II*b*), ou l'un à l'intérieur, l'autre à l'extérieur (II*c*). Les deux premières répondent à une symétrie C_{2v}, la troisième à la symétrie C_s. La détermination de la symétrie apporte de ce fait des informations conformationnelles.

Dans les tableaux figurent le type de symétrie et l'attribution des fréquences proposées pour les modes de vibration de la molécule.

Les spectres Raman et infrarouge du *trans*-bicyclo-[3.3.0] octane présentent l'alternance des vibrations ainsi qu'un nombre de raies polarisées satisfaisant à la symétrie C_{2h}. Celle-ci correspond à l'édifice rigide d'énergie minimale.

Pour le *cis*-bicyclo-[3.3.0] octane, le nombre de vibrations observées en infrarouge permet d'éliminer la symétrie C_{2v} pour laquelle 13 vibrations de la classe A_2 seraient interdites en infrarouge, mais est en accord avec la symétrie C_s.

De ce fait, les conformations (II *a*) et (II *b*) doivent être rejetées au profit de la conformation (II *c*) qui entraîne très probablement une diminution



des interactions des atomes d'hydrogène et dont il est intéressant de noter l'analogie avec la conformation bateau-chaise du cyclooctane ([7]).

Par ailleurs, nous avons montré que la *cis*-bicyclo-[3.3.0] octanone-3 est de symétrie C_s tandis que son isomère *trans* appartient à la symétrie C_2 ([8]).

(*) Séance du 23 mars 1970.

([1]) R. P. Linstead et E. M. Meade, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 935; J. W. Barrett et R. P. Linstead, *Ibid.*, 1935, p. 436.

([2]) R. Granger, P. Nau et J. Nau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2016; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1225 et 1807.

([3]) W. B. Moniz et J. A. Dixon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1671.

([4]) J. D. Roberts et W. F. Gorham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2278.

([5]) G. W. K. Cavill, D. L. Ford, H. Hinterberger et D. H. Solomon, *Austral. J. Chem.*, 14, 1961, p. 276.

([6]) B. A. Kazanskii, A. L. Liberman, I. M. Kuznetsova, V. T. Aleksanyan, Kh. E. Sterin et G. V. Loza, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 133, 1960, p. 364; A. N. Kislinskii, N. S. Vorob'eva et A. A. Petrov, *Zh. Prikl. Specktrosk.*, 5, n° 5, 1966, p. 660.

([7]) F. A. L. Anet et M. St. Jacques, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2586.

([8]) Mlle M. L. Josien, M. R. Gaufrès et Mme B. Pasquier nous ont apporté leur concours et donné des conseils.

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 115, Laboratoire de Chimie organique pharmaceutique,*

Laboratoire de Physique industrielle, Institut de Pharmacie industrielle et Faculté de Pharmacie, 1, avenue Charles-Flahaut, 34-Montpellier, Hérault.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cristallographique du bis-(histamino)-bis-(tétrafluoroborato) cuivre (II).* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Bonnet** et **Yves Jeannin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le bis-(histamino)-bis-(tétrafluoroborato) cuivre (II) cristallise dans le système monoclinique :

$$a = 8,11 \pm 0,01\ \text{Å}, \quad b = 13,45 \pm 0,02\ \text{Å},$$
$$c = 8,01 \pm 0,01\ \text{Å}, \quad \beta = 99^\circ 1' \pm 5'.$$

Le groupe spatial est $P\,2_1/c$. La structure de ce complexe a été résolue après enregistrement de l'intensité de 1058 taches indépendantes à la température ambiante. Le facteur R de convergence est égal à 0,076 si la totalité de la matrice des équations normales est inversée. L'atome de cuivre est au centre d'un octaèdre de coordination allongé, formé de quatre atomes d'azote et de deux atomes de fluor. Une liaison hydrogène NH...F, liant les octaèdres entre eux, à été mise en évidence.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la cristallochimie des complexes que donne l'histamine avec les métaux de transition, complexes dont l'intérêt biologique est certain.

Une précédente détermination de structure a porté sur le bis-(histamino)-bis-(perchlorato) cuivre (II) ([1]). Deux caractéristiques essentielles de cette structure sont la semi-coordination de l'ion perchlorate avec le cuivre (Cu—O = 2,62 Å) et l'existence d'une liaison hydrogène entre l'azote NH du cycle imidazole et l'oxygène de l'ion perchlorate (N—O = 2,93 Å).

Cependant, le spectre infrarouge, à cause de sa complexité, n'a pas permis de retrouver une telle liaison hydrogène responsable de l'arrangement des molécules complexes $[Cu(Hist)_2(ClO_4)_2]$ dans le cristal. Il nous a donc paru intéressant de vérifier ces faits en étudiant la structure du composé analogue où l'ion tétrafluoroborate remplace l'ion perchlorate.

Les cristaux violets de bis-(histamino)-bis-(tétrafluoroborato) cuivre (II) ont été préparés de la même manière que ceux de bis-(histamino)-bis-(perchlorato) cuivre (II) [([1]), ([2])].

L'examen des clichés obtenus à l'aide d'une chambre de précession révèle que les cristaux contenant le groupe BF_4 sont isomorphes de ceux contenant le groupe ClO_4. Le tableau montrè la similitude des paramètres cristallographiques.

TABLEAU.

$[(C_5N_3H_9)_2(BF_4)_2Cu]$.	$[(C_5N_3H_9)_2(ClO_4)_2Cu]$.
$a = 8,11 \pm 0,01$ Å	$a = 8,24 \pm 0,01$ Å
$b = 13,45 \pm 0,02$ Å	$b = 13,68 \pm 0,02$ Å
$c = 8,01 \pm 0,01$ Å	$c = 8,08 \pm 0,01$ Å
$\beta = 99°1' \pm 5'$	$\beta = 100°5' \pm 5'$
$d = 1,761$ g/cm³	$d = 1,791$ g/cm³

Le groupe spatial est le même : $P\,2_1/c$.

Les intensités de 1058 réflexions indépendantes (h, k, l) d'un monocristal monté sur un cercle d'Euler (Ø = 300 mm) ont été enregistrées à la température ambiante. Les conditions expérimentales sont les

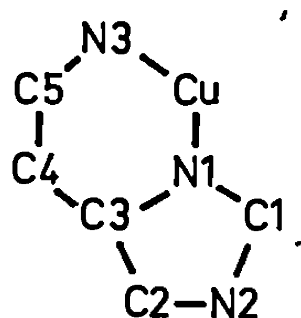


Fig. 1. — Schéma montrant l'arrangement de la molécule d'histamine autour de l'atome de cuivre.

mêmes que celles décrites précédemment [1]. Le calcul des facteurs de structure a été également conduit de la même façon que précédemment [1].

L'isomorphisme se retrouve dans la structure. Après affinement, par moindres carrés, des différents paramètres variables et en inversant la totalité de la matrice des équations normales, le rapport R de convergence défini par $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ où F_o et F_c représentent respectivement les facteurs de structure observé et calculé, se stabilise à 0,076. Seules les taches dont l'intensité est supérieure au fond continu sont utilisées pour évaluer la valeur finale de R. La figure 1 montre la disposition de la molécule d'histamine autour du cuivre. Une série tridimensionnelle de Fourier n'a pas permis de localiser les atomes d'hydrogène; l'erreur sur la densité électronique est de l'ordre de 0,4 e/Å³.

Si l'on excepte les atomes du groupement BF_4, toutes les distances interatomiques, ainsi que les angles de liaison, sont identiques à ceux obtenus pour le bis-(histamino)-bis-(perchlorato) cuivre (II) dans la limite de l'écart standard.

Le centre de symétrie, où se trouve le cuivre, oblige les atomes d'azote amine primaire N(3) et cétimine N(1) des deux molécules d'histamine chélatées à se placer dans un même plan, aux sommets d'un carré légèrement déformé [Cu—N(1) = $1,986 \pm 0,008$ et Cu—N(3) = $2,036 \pm 0,006$ Å].

La distance Cu—F(2) = 2,584 ± 0,006 Å prouve que l'ion tétrafluoroborate est lié au cuivre; cette longueur est nettement inférieure à la somme des rayons de Van der Waals correspondants, mais supérieure aux distances normales de coordination : on dit que le cuivre est semi-coordiné [3]. La distorsion octaédrique est très grande. Une telle déformation a déjà été observée à propos du bis-(éthylènediamine)-bis-(tétrafluoroborato) cuivre (II) [4] où la distance Cu—F = 2,56 Å : toutefois il est bon de signaler que ce phénomène de semi-coordination n'est pas général. En effet, dans les cristaux de tétrafluoroborate de tétra (oxyde de pyridine) cuivre (II) [5], la distance Cu—F est égale à 3,34 Å, valeur qui correspond à un contact de Van der Waals.

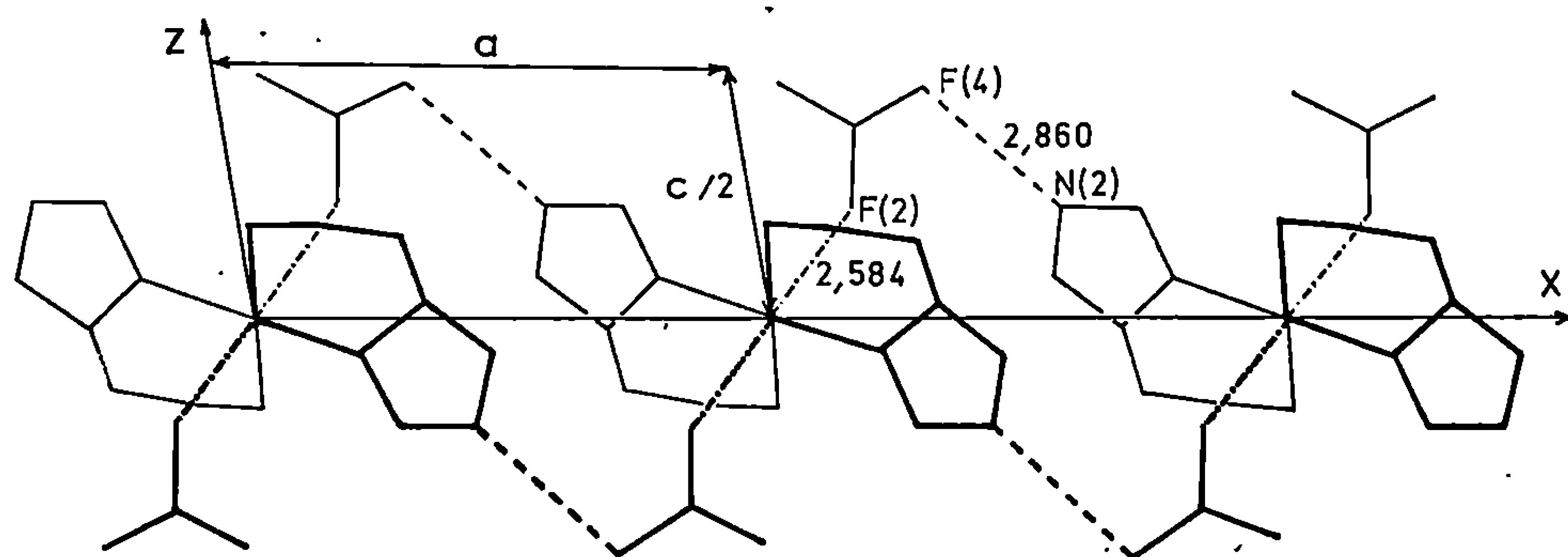


Fig. 2. — Enchaînement des octaèdres de coordination dans le cristal.
—·— représente la liaison de semi-coordination;
— — représente la liaison hydrogène.

La planéité du cycle imidazole, liée à sa résonance, et déjà signalée lors de précédentes études, est confirmée.

A propos du bis-(histamino)-bis-(perchlorato) cuivre (II) [1] et du perchlorate d'aquo-*cis*-bis-(histamino)-perchlorato-nickel (II) [6], des liaisons hydrogène entre un atome d'oxygène d'un ion perchlorate et l'azote amine secondaire d'un cycle imidazole avaient été mises en évidence. Elles assurent l'enchaînement des molécules et des ions dans le solide. Dans le cas présent, la distance entre l'atome d'azote amine secondaire N(2) d'un premier édifice complexe et l'atome F(4) d'un second édifice complexe qui se déduit du premier après une translation unitaire suivant l'axe *a*, est égale à 2,86 ± 0,01 Å; cette valeur est voisine de 2,85 Å qui est la somme des rayons de Van der Waals du fluor et de l'azote. Or, compte tenu de l'hybridation sp_2 de l'atome N(2) l'atome d'hydrogène lié à N(2) est pratiquement dans la direction N(2)—F(4) puisque l'angle H—N(2)—F(4) calculé sur cette base est égal à 14°. Les deux atomes sont donc vraisemblablement liés par une liaison hydrogène. Malheureusement, la complexité du spectre d'absorption infrarouge du composé

n'a pas permis de vérifier l'existence d'une telle liaison, car la position de la bande de vibration recherchée est noyée dans un massif de bandes de l'histamine. Cependant, la double dégénérescence de la fréquence ν_4 (520 et 530 cm^{-1}) de vibration du tétraèdre BF_4 ainsi que l'apparition de la fréquence ν_2 (365 cm^{-1}) suggèrent que ce tétraèdre possède la symétrie C_{2v}. En effet, d'une part, l'atome F(2) est semi-coordiné au cuivre d'un premier édifice octaédrique, d'autre part, l'atome F(4) est lié par liaison hydrogène à l'atome d'azote amine secondaire N(2) d'un second édifice octaédrique. Ainsi, comme dans les cristaux de bis-(histamino)-bis-(perchlorato) cuivre (II), une chaîne de liaisons hydrogène, qui lie entre eux les édifices octaédriques, se déroule parallèlement à l'axe *a* (*fig.* 2).

L'ion tétrafluoroborate dans le bis-(histamino)-bis-(tétrafluoroborato) cuivre (II) joue donc un rôle tout à fait analogue à l'ion perchlorate dans le bis-(histamino)-bis-(perchlorato) cuivre (II). L'isomorphisme est total entre ces deux complexes cristallisés, aussi bien sur le plan des liaisons de coordination avec le métal que sur le plan des liaisons hydrogène.

Les valeurs des coordonnées atomiques et des composantes des facteurs de température anisotropes seront communiquées aux lecteurs intéressés.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) J. J. BONNET et Y. JEANNIN, *Acta Cristallographica*, 1970 (sous presse).
(2) J. ZAREMROVITCH, *Thèse*, Paris, 1965.
(3) D. S. BROWN, J. D. LEE, B. G. A. MELSON, B. J. HATHAWAY, J. M. PROCTER et A. A. G. TOMLINSON, *Chem. Comm.*, 1967, p. 369.
(4) D. S. BROWN, J. D. LEE et B. G. A. MELSON, *Acta Crystallographica*, B, 24, 1968, p. 730.
(5) J. D. LEE, D. S. BROWN et B. G. A. MELSON, *Acta Crysiallographica*, B, 25, 1969, p. 1595.
(6) J. J. BONNET et Y. JEANNIN, *Bull. Soc. franç. Minér.-Cristal.* (sous presse).

(*Faculté des Sciences de Toulouse,*
Département de Chimie inorganique
et Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 80,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet Hall dans les solutions électrolytiques. Difficultés des mesures en courant continu.* Note (*) de M. **Alain Poupon**, présentée par M. Georges Champetier.

Introduction. — Depuis une dizaine d'années, des travaux portant sur la mise en évidence d'un effet Hall dans les solutions électrolytiques ont été effectués. Certains chercheurs [(1), (2)] ont utilisé le courant alternatif, d'autres le courant continu [(3), (4)]. Quelle que soit la méthode utilisée, de nombreuses difficultés subsistent. Le présent travail effectué en courant continu, a pour but d'en éliminer quelques-unes.

Dispositif expérimental utilisé. — Différentes cellules ont été fabriquées. La première est très simple, elle se compose d'une cuve en araldite de 12 cm de long, dont les parois latérales sont en verre. La tension de Hall récupérée aux bornes de deux sondes constituées de deux fils de platine, de 1 mm de diamètre, est envoyée sur l'entrée d'un électromètre « Cary » 401 avec interposition d'un dispositif de compensation et mise à la masse de l'une des sondes. Le courant de commande stabilisé est fourni par une alimentation à pile de 90 V. Cette alimentation ne doit pas être mise à la masse car l'une des sondes y est déjà. L'électromètre « Cary » 401 sert d'amplificateur de tension continue pour un enregistreur — et permet ainsi de détecter des variations de tension inférieures au microvolt. La cellule, la compensation et les différents fils, sont entièrement blindés.

Difficultés apparues. — La première cuve utilisée, bien que très rudimentaire, a cependant permis de cerner un certain nombre de problèmes. Tout d'abord il s'agissait d'étudier le comportement des sondes sans courant et sans induction magnétique; il s'est avéré très rapidement qu'il serait très difficile, à l'aide de telles électrodes, de détecter un effet si peu important car l'amplitude de la variation aléatoire de la différence de potentiel entre de telles sondes est très supérieure au millivolt.

La deuxième phase de l'étude a consisté en l'observation de la tension entre les deux sondes quand on applique une tension entre les électrodes de commande (tension de non-alignement des sondes). La tension obtenue présentait un accroissement continu plus ou moins linéaire dans le temps, avec, en superposition, la tension aléatoire due aux phénomènes de contact-métal-électrolyte. L'accroissement continu de la tension a pu très rapidement être expliqué. En effet, l'adjonction de deux cloisons transversales de verre fritté poreux, délimitant trois compartiments (*fig.* 1) a permis, à l'aide d'un dosage de l'acide chlorhydrique dans les trois comparti-

ments, de montrer qu'après 1 h environ tout l'acide chlorhydrique avait migré dans le compartiment anodique. Ceci explique l'accroissement de la tension de non-alignement des sondes car l'on opère à courant constant; l'appauvrissement du compartiment central en ions entraîne une augmentation de la résistance au niveau des sondes.

Il reste encore à étudier les effets de l'induction magnétique. Des variations de la tension entre les sondes ont été obtenues; leur importance, de l'ordre du millivolt varie considérablement suivant la position de la cuve dans l'entrefer de l'électroaimant. D'autre part, l'addition acci-

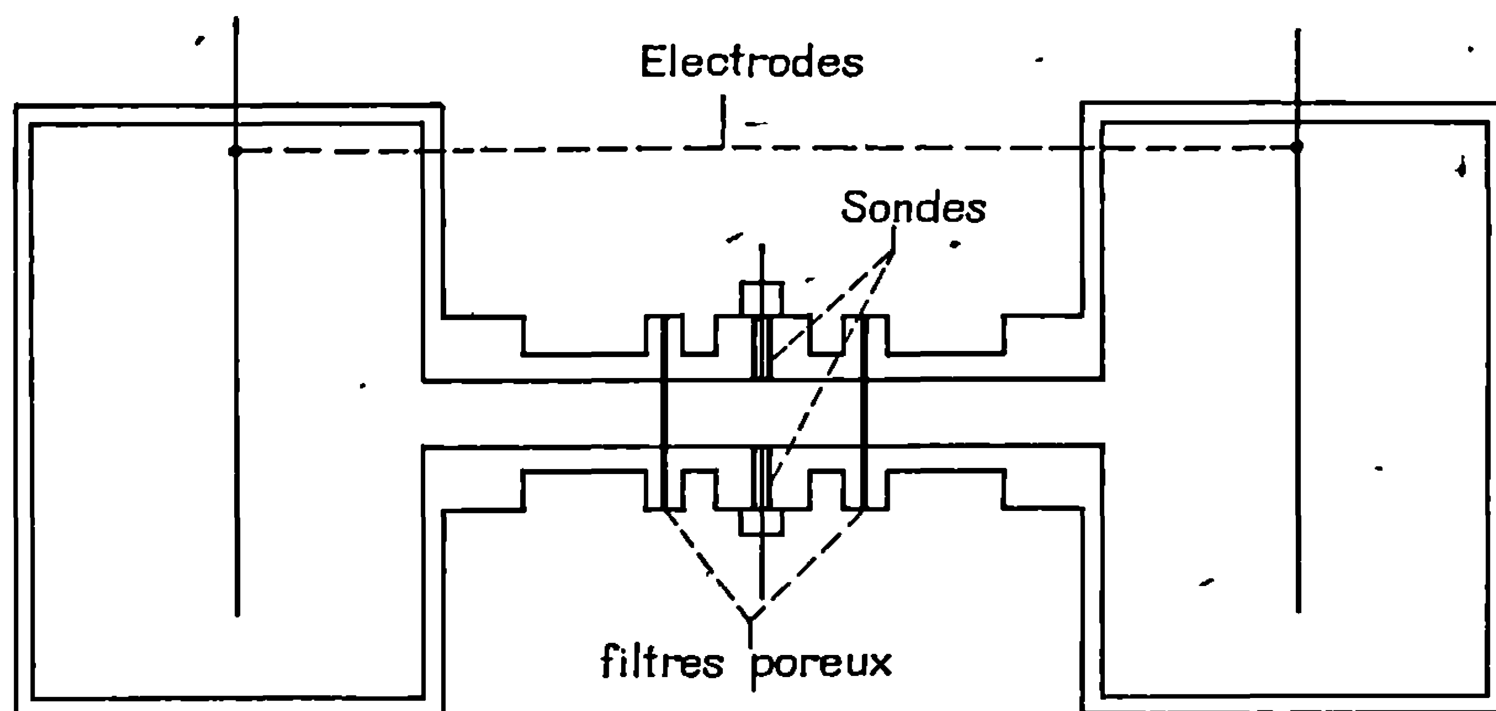


Fig. 1.

dentelle de particules en suspension dans la cuve a permis de mettre en évidence de très importants courants hydrodynamiques tourbillonnaires, de l'ordre de plusieurs centimètres par seconde. Ces courants sont dus vraisemblablement à l'inhomogénéité de l'induction magnétique qui crée un gradient de pression dans la cellule. Ils ont d'ailleurs été prévus par Picard [8] qui évalue leur valeur à quelques centimètres par seconde dans des conditions expérimentales identiques.

Solutions adoptées. — Tout d'abord il convient de trouver un genre de sondes susceptibles de présenter une stabilité de potentiel suffisante. Des microélectrodes de références ont été fabriquées. Le couple Ag/AgCl nous a semblé le meilleur étant donné sa faible sensibilité aux variations de températures.

Le problème de l'appauvrissement rapide en ions de la zone centrale est résolu en construisant une cuve à compartiments anodique et cathodique de très grand volume (400 cm³ environ). Ceci nécessite une cuve de dimensions importantes donc difficilement logeable dans une zone d'induction homogène. La solution choisie consiste à délimiter un volume central à l'aide de deux parois poreuses (le verre fritté et des filtres millipores ont été utilisés), ce volume pouvant être placé dans une induction homogène.

Résultats. — Les enregistrements obtenus après ces modifications présentent une stabilité bien supérieure aux précédents. Cependant, si l'accroissement continuel de la différence de potentiel entre les sondes a pratiquement disparu, il subsiste toujours les variations aléatoires du potentiel des sondes. Ce bruit de fond des électrodes, de l'ordre de 15 μV ne permet pas, comme le montre la courbe 1, de mettre en évidence une

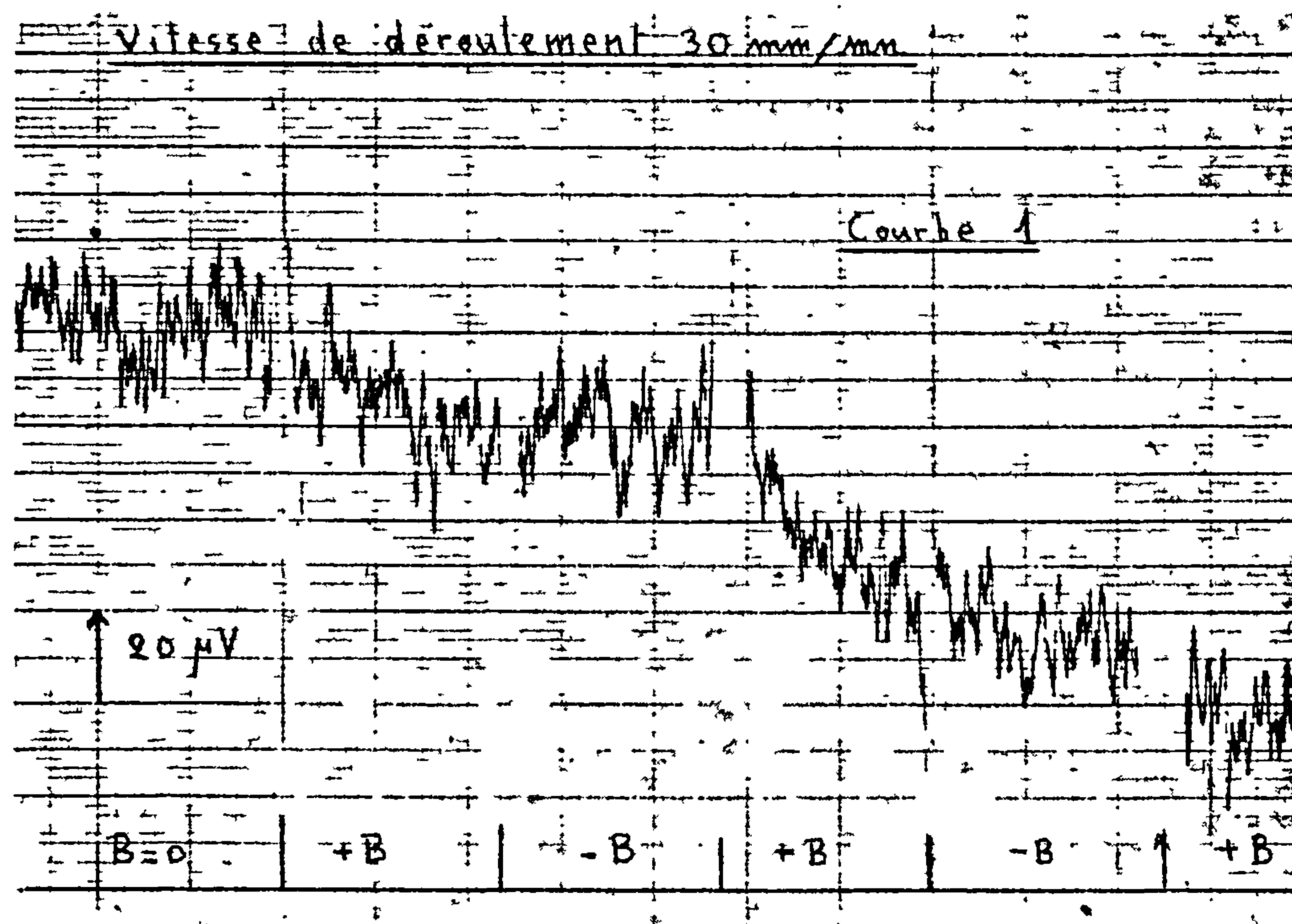


Fig. 2.

tension de Hall. En fait si ces enregistrements ne permettent pas de déceler un effet, ils ne prouvent pas non plus qu'il n'y en ait pas, car si cette tension est conforme à la théorie élémentaire de l'effet Hall elle serait de l'ordre de 1 μV dans les conditions de l'expérience.

Discussion. — Ce travail a été effectué avec une solution d'acide chlorhydrique; il nous a semblé nécessaire, étant donnés les résultats annoncés par D. Laforgue-Kanzer et son équipe ([6]), de procéder comme eux avec une solution d'acide orthophosphorique. Les résultats ont été absolument semblables à ceux obtenus avec l'acide chlorhydrique. Il se peut que les tensions importantes qu'ils ont recueillies proviennent de courants hydrodynamiques induits dans leurs cuves qui débordent largement des pièces polaires de leur électroaimant. Certaines techniques nouvelles que nous avons utilisées telles : l'adjonction de cloisons poreuses,

anodique et cathodique, constituent une amélioration considérable. Les travaux futurs devraient porter surtout sur la construction d'électrodes de références plus stables à très faible bruit de fond.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) E. J. PICARD, *Contribution à la recherche d'un effet Hall dans quelques solutions électrolytiques* (*Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1965).

(2) Effet Hall dans les solutions électrolytiques. M. CH. LONGEVIALLE, Mme G. MORAND et M. PICH, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1009.

(3) D. LAFORGUE-KANZER, *Electrochimica Acta*, 10, 1965, p. 585; A. OLIVIER, C. NICOLIN et D. LAFORGUE-KANZER, *Ann. Univ. Reims*, 6, 1968, p. 14.

(4) P. MERGAULT et J. PAGÈS-NELSON, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 12.

(5) *Loc. cit.* (1).

(6) *Loc. cit.* (3).

(*Laboratoire de Physique*,
(*Faculté des Sciences*,
29-*Brest*, *Finistère*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Bases de Schiff dérivées de l'aldéhyde salicylique : Quelques propriétés de la* N-(*salicylidène*)*p-aminoacétophénone*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bidegaray** et **Roger Viovy**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés spectroscopiques (absorption électronique et luminescence) et les réactions de photoconversion réversible (photochromisme) sont décrites pour la N-(salicylidène) *p*-aminoacétophénone à l'état cristallisé et sous forme de solutions à diverses températures.

La N-(salicylidène)*p*-aminoacétophénone (SpAAP) est une base de Schiff photochrome à l'état cristallisé ([1]), remarquable par la très grande stabilité, à la température ordinaire, de la forme colorée obtenue par irradiation ultraviolette.

Le produit que nous avons étudié a été préparé et recristallisé dans le propanol. La SpAAP est ainsi obtenue sous forme de cristaux jaune clair qu'une irradiation ultraviolette colore fortement en rouge orangé. Nous avons constaté que la SpAAP présente un phénomène de polymorphisme : par refroidissement lent du produit fondu on peut obtenir deux types de cristaux : les uns uniquement photochromes à la température ambiante, les autres uniquement thermochromes.

L'étude radiocristallographique du solide photochrome obtenu par recristallisation dans un alcool (température de fusion : 115°C) a montré que les cristaux appartiennent au système monoclinique (groupe spatial $P\,2_1/a$, $a = 11{,}605$ Å, $b = 7{,}464$ Å, $c = 15{,}918$ Å, $\beta = 117°$) avec quatre molécules par maille élémentaire ([2]).

Les propriétés spectroscopiques (absorption et luminescence) décrites ci-dessous sont relatives à la SpAAP sous forme cristalline photochrome, sous forme de solutions fluides, de solutions rigides à 77°K et de solutions rigides (inclusions dans des matrices polymères) à diverses températures. Pour étudier les réactions de photoconversion réversible (appelée photochromisme lorsque la durée de vie sous la forme photocolorée est appréciable par simple observation visuelle), nous avons utilisé des longueurs d'onde d'irradiation comprises entre 340 et 390 nm. On retrouve pour la SpAAP toutes les caractéristiques principales du photochromisme des salicylidèneanilines ([3]).

Solide cristallisé. — Le relevé du spectre d'absorption, dans le domaine ultraviolet, de la SpAAP cristallisée présente de nombreuses difficultés en spectroscopie par transmission ou par réflectance ([4]).

A l'état solide, la SpAAP est photochrome à la température ambiante. Comme pour les autres composés de ce type aucune « fatigue » n'est décelable ([5]). La forme colorée du cristal présente une forte absorption dans le visible entre 450 et 550 nm; les deux principaux maximums sont situés à 495 et 525 nm (à la température ordinaire). La durée de vie de la forme

colorée, à la température ordinaire et à l'obscurité, est beaucoup plus élevée que pour les autres salicylidèneanilines photochromes : elle est d'environ un mois pour les cristaux obtenus par recristallisation dans l'alcool et n'ayant subi aucun traitement thermique. Pour des lames minces préparées par refroidissement lent après fusion la durée de vie est d'environ 6 jours. Ces valeurs, inférieures à celle obtenues dans une autre étude ([1]) traduisent certainement l'influence des phénomènes de poly-

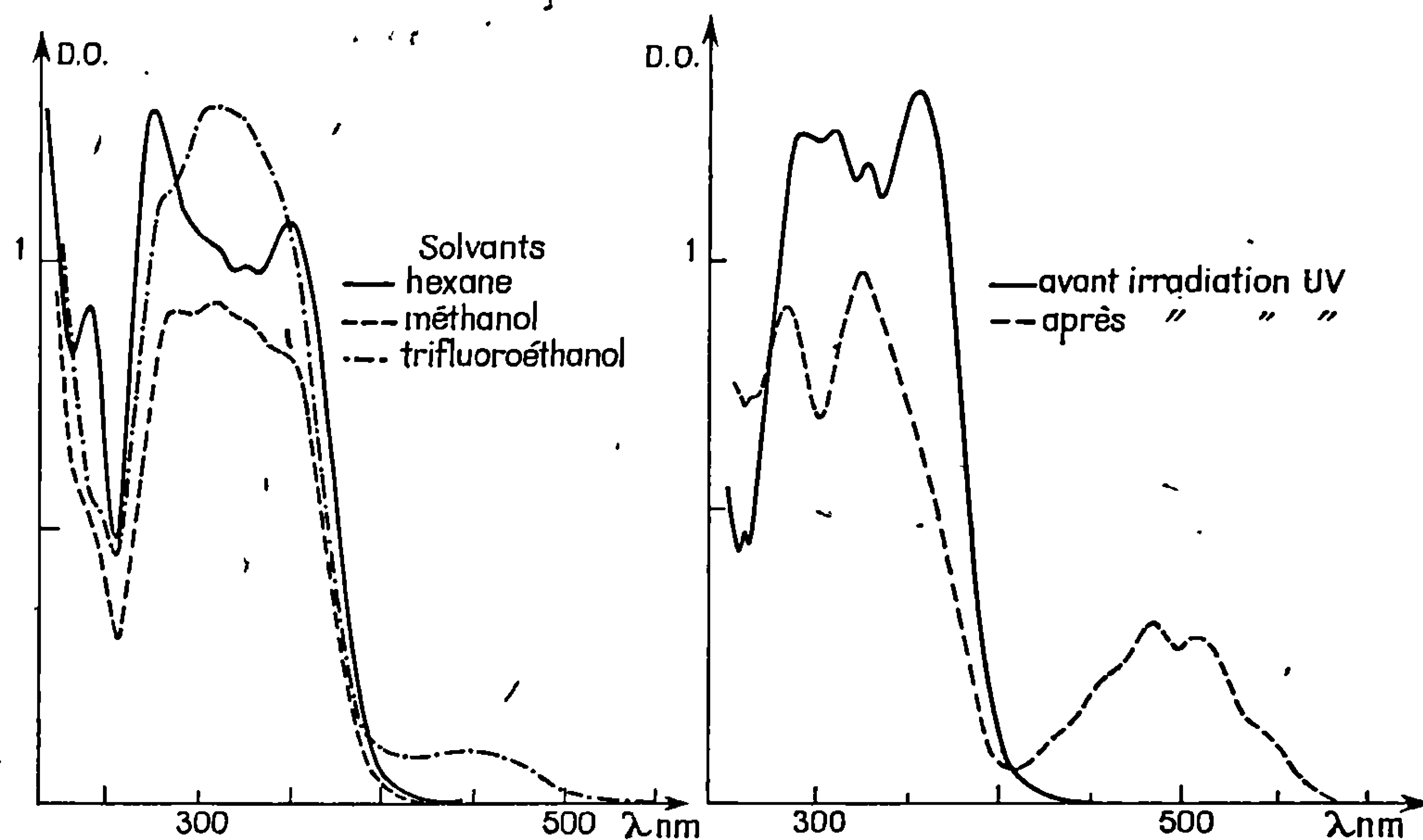


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres d'absorption de la SpAAP dans divers solvants à la température ordinaire.
N. B. : Les intensités relatives des courbes sont arbitraires.

Fig. 2. — Photochromisme de la SpAAP dans l'EPA-5.5.2 à 77°K.

morphisme intervenant lors de la préparation d'échantillons adaptés aux mesures.

La SpAAP présente à l'état solide une luminescence jaune-vert qui, en première approximation, n'est observable que dans les conditions où le cristal n'est pas photochrome (en particulier à très basse température). A 77°K la forme non colorée du cristal présente une émission intense dont le maximum se situe à 560 nm (excitation à 350 nm) ; à la même température la forme colorée excitée à 350 nm donne une luminescence avec un maximum d'intensité à 605 nm.

Solutions fluides. — En solution à la température ordinaire, le spectre d'absorption de la SpAAP est assez analogue à celui des autres salicylidène-anilines. L'effet de solvant sur le spectre est caractérisé principalement par la modification de l'absorption entre 260 et 300 nm : l'augmentation de la polarité du solvant entraîne la diminution de l'intensité d'une bande

dont le maximum est à 275 nm en milieu non polaire (*fig.* 1). Cet effet de solvant ne peut être assimilé au phénomène généralement attribué à un équilibre de tautométrie des salicylidèneimines en solution ([6]) et est probablement dû au groupement $—CO—CH_3$. Les modifications de spectre attribuables à un équilibre de tautométrie sont très faibles ([4]). En solution fluide la SpAAP n'est jamais photochrome (au sens de l'observation visuelle).

Solutions rigides. — Nous avons étudié les solutions congelées à 77° K (par exemple dans l'EPA-5.5.2) et des inclusions dans des matrices polymères obtenues par diffusion de la base de Schiff dans des films déjà formés (acétate de cellulose) ou par polymérisation thermique de solutions de SpAAP dans un solvant polymérisable (styrène par exemple).

En solution rigide la SpAAP n'est photochrome que dans un certain domaine de températures qui varie selon le milieu. Des solutions dans le polystyrène se sont révélées photochromes à la température ambiante; les solutions dans l'acétate de cellulose ne sont photochromes qu'au-dessous de —10° C environ; dans les deux cas le photochromisme disparaît vers —120° C ([4]). Dans l'EPA-5.5.2 le photochromisme n'est observable qu'au voisinage immédiat de 77° K. Le spectre d'absorption de la forme colorée dans l'EPA à 77°K présente la même structure que celle obtenue dans le cristal mais les bandes d'absorption sont déplacées vers les courtes longueurs d'onde (par exeple 480 nm au lieu de 495 nm) (*fig.* 2).

En solution dans l'EPA à 77°K, l'émission de la forme non colorée comprend une fluorescence (maximum à 535 nm) et une phosphorescence (maximum à 450 nm). Les caractéristiques de la phosphorescence ne sont pas modifiées lors d'une irradiation ultra-violette accompagnée de photocoloration; elle peut donc être attribuée à la partie acétophénone de la molécule qui, selon le schéma réactionnel généralement admis pour le photochromisme des salicylidèneanilines, ne subit aucune modification notable lors des réactions de photoconversion réversibles de la molécule.

(*) Séance du 23 mars 1970.

([1]) K. G. Dzhaparidze, T. N. Lebsadze et E. S. Gomelauri, *Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. S. S. R.*, 40, n° 3, 1965, p. 603.

([2]) Ces mesures ont été effectuées par un chercheur du Laboratoire (Mlle M.-M. Duval) lors d'un stage à l'Institut Weizmann à Réhovoth (Israël).

([3]) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt et S. Flavian, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2041.

([4]) Les principaux points de cette Note seront développés dans des publications ultérieures.

([5]) R. V. Andes et D. M. Manikowski, *Appl. Opt.*, 7, n° 6, 1968, p. 1179.

([6]) J.-P. Bidegaray et R. Viovy, *J. Chim. Phys.*, 66, n° 9, 1969, p. 1479.

(*Laboratoire de Physicochimie des Pigments végétaux et Substances modèles, Équipe associée au C. N. R. S. n° 148, École Normale Supérieure, 2, avenue du Palais, 92-Saint-Cloud, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la différence de structuration des spectres de fluorescence et phosphorescence de molécules non rigides.* Note (*) de MM. **Raymond Puech** et **Pierre Viallet**, présentée par M. Georges Champetier.

La différence de structuration observée parfois dans les spectres de fluorescence et phosphorescence d'une même molécule non rigide emprisonnée dans un réseau cristallin à 70°K est considérée comme la manifestation d'une différence de géométrie entre les états singulet et triplet de cette molécule.

Un certain nombre de travaux, effectués sur des molécules à structure figée (naphtalène, anthracène, etc.) ont montré qu'il était possible de relier la structure vibrationnelle des spectres de phosphorescence obtenus à basse température (azote ou hélium liquide) en matrice cristalline, au

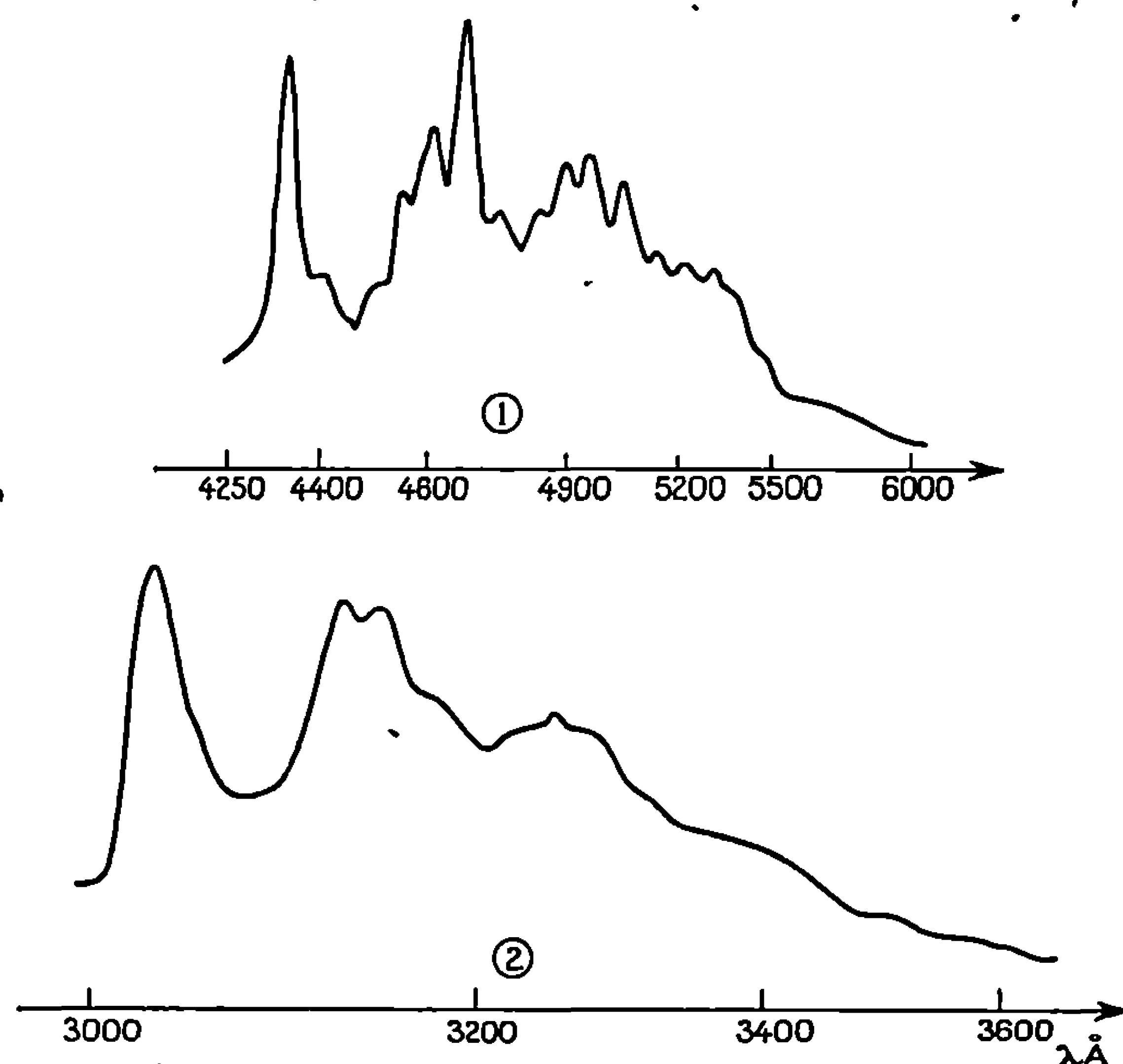


Fig. 1.
1 : Phosphorescence du biphényle 10^{-3} M/l dans le cyclochexane;
2 : Fluorescence du biphényle 10^{-4} M/l dans le cyclohexane.

spectre Raman de ces mêmes molécules. De façon plus précise, les $\Delta\nu$ observés dans le spectre de fluorescence correspondent en général aux vibrations totalement symétriques de la molécule considérée.

Nous avons entrepris une étude analogue sur des molécules à structure non rigide telles que le biphényle et le 2.3'-diméthylbiphényle en analysant aussi bien le spectre de fluorescence que le spectre de phosphorescence.

Le solvant nous donnant la meilleure résolution à la température de l'azote liquide fut le cyclohexane.

Pour le biphényle, l'analyse vibrationnelle des deux spectres d'émission électronique est pratiquement la même bien que la définition des bandes de vibration soit plus nette dans le spectre de phosphorescence (*fig.* 1). La figure 2 illustre la correspondance entre la structure de ces spectres

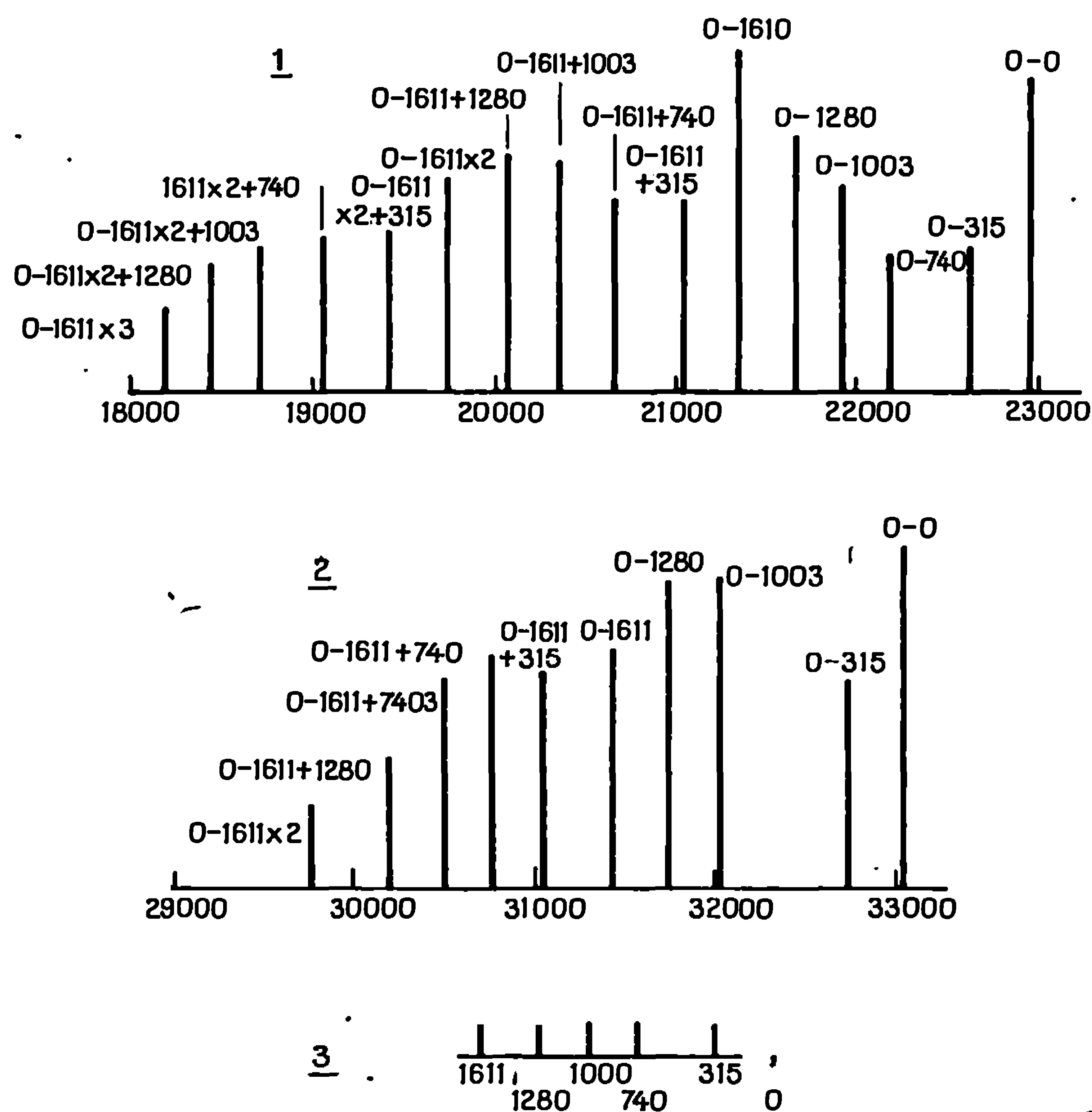


Fig. 2. — Analyse vibrationnelle des spectres de phosphorescence (1) et fluorescence (2) du biphényle.

et le spectre Raman; on notera l'absence non expliquée de la vibration correspondant à 740 cm^{-1} dans le spectre de fluorescence et le fait que le spectre Raman est contenu en entier dans une sous-bande de l'un quelconque des spectres d'émission.

Avec le 3.3'-diméthylbiphényle, si la structuration du spectre de phosphorescence est encore convenable et concorde de façon satisfaisante avec le spectre Raman, il n'en est plus de même du spectre de fluorescence où seuls trois pics apparaissent (*fig.* 3 et 4).

L'explication proposée est la suivante : l'application stricte du principe de Franck Condon nous conduit à admettre que la géométrie de la molécule ne peut être modifiée de façon importante pendant la durée d'une transition électronique (ce qui justifie l'apparition des vibrations totalement

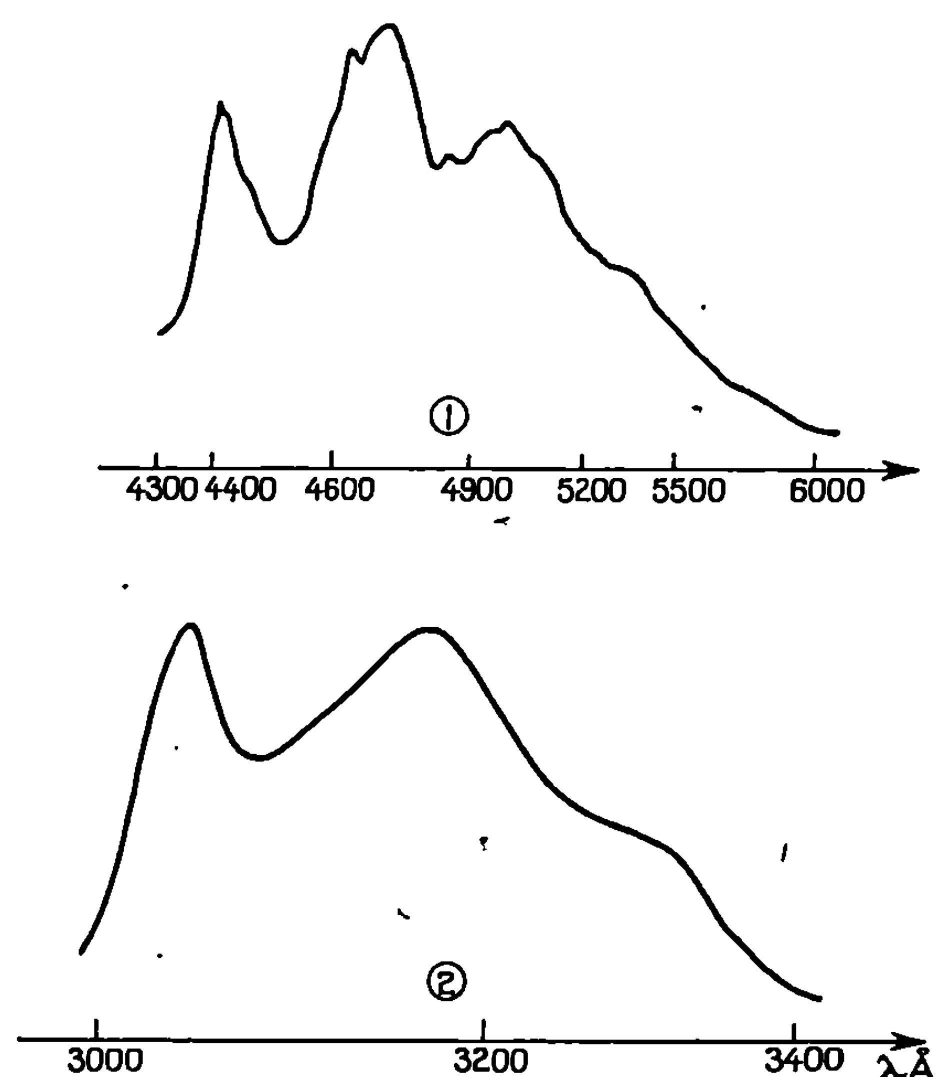


Fig. 3.

1 : Phosphorescence du 3.3′-diméthylbiphényle 10^{-3} M/l dans le cyclohexane;
2 : Fluorescence du 3.3′-diméthylbiphényle 10^{-4} M/l dans le cyclohexane.

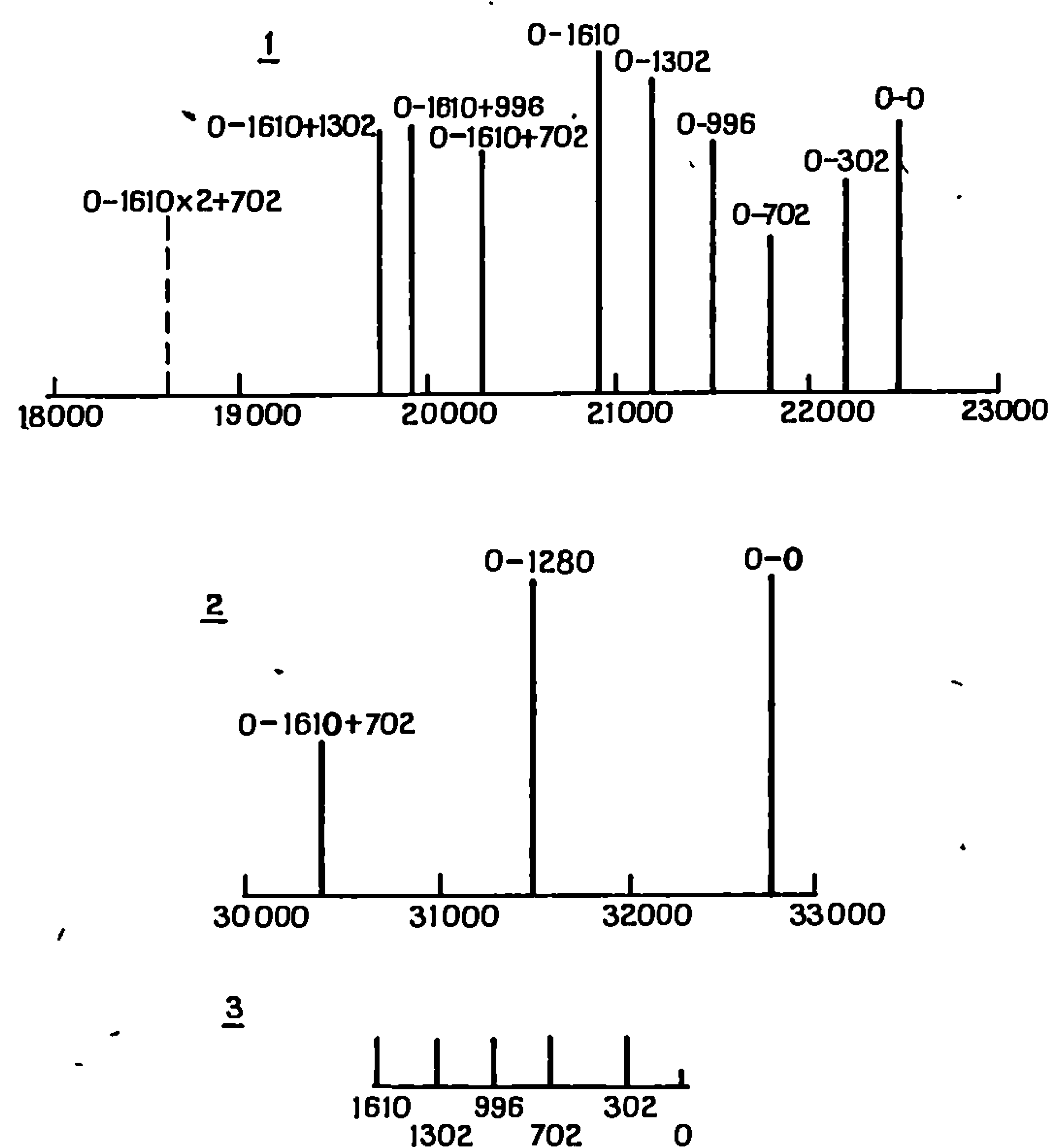


Fig. 4. — Analyse vibrationnelle des spectres de phosphorescence (1) et fluorescence (2) du 3.3′-diméthylbiphényle. 3 : Vibrations totalement symétriques du spectre Raman.

symétriques dans les spectres d'émission). Il en résulte que la structure du spectre de fluorescence est caractéristique de la géométrie de la molécule à l'état singulet, alors que la structuration du spectre de phosphorescence caractérise la géométrie de la molécule dans son état triplet, le spectre Raman nous renseignant sur l'état fondamental.

En conséquence, lorsqu'il y a correspondance entre les structures de ces trois spectres, on peut penser qu'il n'y a pas de variation de géométrie importante, c'est-à-dire entre autres, pas de modification de groupe de symétrie de la molécule lorsque celle-ci passe d'un état électronique à un autre.

De même dans le cas du 3.3′-diméthylbiphényle, la concordance entre spectres de phosphorescence et spectre Raman conduit à penser que la molécule appartient au même groupe de symétrie. Une torsion de la molécule autour de la liaison entre les cycles entraîne un abaissement de la symétrie de la molécule, ce qui accroît le nombre de vibrations totalement symétriques; la résolution du montage utilisé ne permet plus alors la séparation, *ce qui explique la non structuration du spectre de fluorescence.*

Ces résultats semblent donc confirmer l'analogie de propriétés entre l'état fondamental et l'état triplet de plus faible énergie, analogie observée dans la détermination des pK, alors que l'état singulet excité de plus faible énergie se différencie nettement.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(Laboratoire de Chimie physique,
Centre Universitaire de Perpignan,
chemin de Villeneuve,
66-*Perpignan,*
Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par R. P. E. des polymères formés dans la réaction de l'azote activé sur les dérivés du soufre.* Note (*) de M. **Pascal Devolder**, Mlle **Marie-Paule Bassez** et M. **Pierre Goudmand** [1], présentée par M. Georges Champetier.

Le polymère formé par recombinaison des radicaux NS est paramagnétique avec un facteur $g = 2,0055$. La thermolyse de ce produit permet de mettre en évidence un radical contenant deux atomes d'azote équivalents, présentant un spectre R. P. E. dont la structure fine a été observée et analysée.

Introduction. — On peut distinguer deux étapes dans les réactions de l'azote actif avec la vapeur de soufre :

a. formation en phase gazeuse du radical NS dont les spectres d'émission [2] et de résonance électronique [3] ont été observés;

b. les radicaux NS se polymérisent sur les parois du réacteur ou dans le piège à azote liquide pour donner des composés de couleurs variant entre le jaune et le bleu [[2], [3]].

Nous nous sommes proposés l'étude de ces polymères par résonance électronique paramagnétique.

Réalisation expérimentale. — Le dispositif d'activation de l'azote a déjà été décrit [2]. Les produits de la réaction de l'azote actif sur la vapeur de soufre sont piégés dans un tube à la température de l'azote liquide et réchauffés à la température ambiante en présence d'air sans modification apparente.

Les spectres sont enregistrés avec un spectromètre « Varian » V 4502 en utilisant la cavité rectangulaire V 4531.

Les déterminations du facteur de Landé et les évaluations du nombre absolu de spin sont réalisées par comparaison avec un échantillon témoin de $g = 2,0028$ fourni par le constructeur.

Le spectre obtenu ne présentant pas de structure, nous avons étudié l'effet d'une élévation de température par utilisation d'un dispositif à température variable.

Résultats expérimentaux :

1. Température ambiante. — Le spectre est constitué par un signal unique et isotrope (*fig.* 1) dont les caractéristiques sont consignées ci-dessous :

— facteur de Landé : $g = 2,0055 \pm 0,001$;

— largeur de raie : $18,5 \pm 1$ Gs;

— concentration en centres paramagnétiques de l'ordre de 15.10^{15} spins pour un échantillon de 7,5 mg.

Afin de vérifier qu'une réaction de l'azote actif est bien à l'origine du composé paramagnétique, d'autres gaz activés par une décharge électrique, dont l'argon, ont été utilisés. Seule la formation de dépôts de soufre ne donnant aucun signal R. P. E. est observée,

2. ÉVOLUTION DU SPECTRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE. — A. *Structure hyperfine.* — L'ébauche d'une telle structure apparaît dès la température ambiante. Par élévation de température, cette structure se présente d'une manière de plus en plus nette (*fig.* 2 *a*, *b*, *c* et *d*).

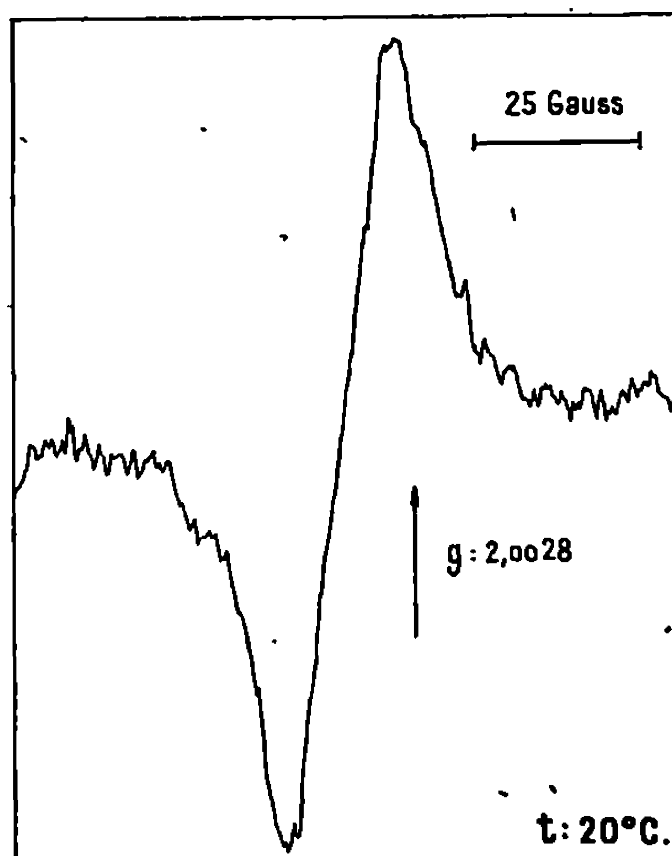


Fig. 1. — Spectre R. P. E. à la température ambiante.

Cinq composantes apparaissent dès 75°C et leurs intensités relatives valent à 150°C : 1, 2,2, 3,4, 2,04 et 0,93 dans le sens des champs croissants. L'écart hyperfin a est de

$$a = 4,75 \pm 0,05 \text{ Gs.}$$

Le facteur g augmente au fur et à mesure que la structure apparaît. A partir de 60°C, il s'établit à une valeur constante $g = 2,010$.

B. *Évolution du spectre en fonction de la température.* — L'étude systématique de l'évolution de la concentration des radicaux avec la température n'a pas été entreprise et seuls les quelques points suivants peuvent être dégagés; l'intensité du signal, qui à la température ordinaire ne subit pas de modification décelable après quelques jours de vieillissement du produit, varie au-dessus de 60°C suivant deux paramètres :

1° elle augmente avec la température; par exemple entre 75 et 150°C, cette intensité est multipliée par un facteur de 10;

2° elle décroît avec le temps, de 25 % en 15 mn pour fixer les idées.

La largeur des composantes hyperfines augmente vers les champs croissants, 1,5, 1,5, 1,6, 1,8 et 2 Gs, en même temps que l'intensité relative

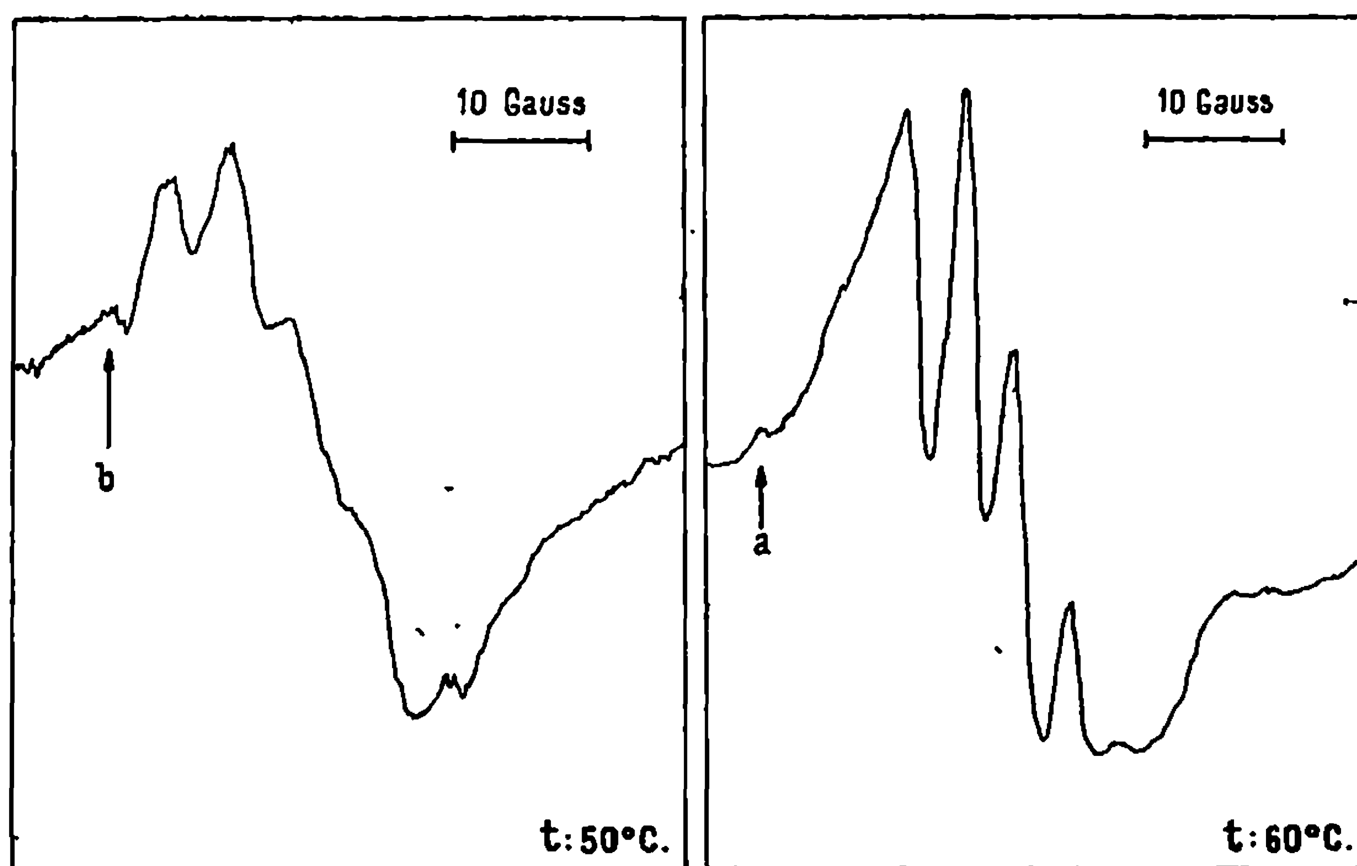


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

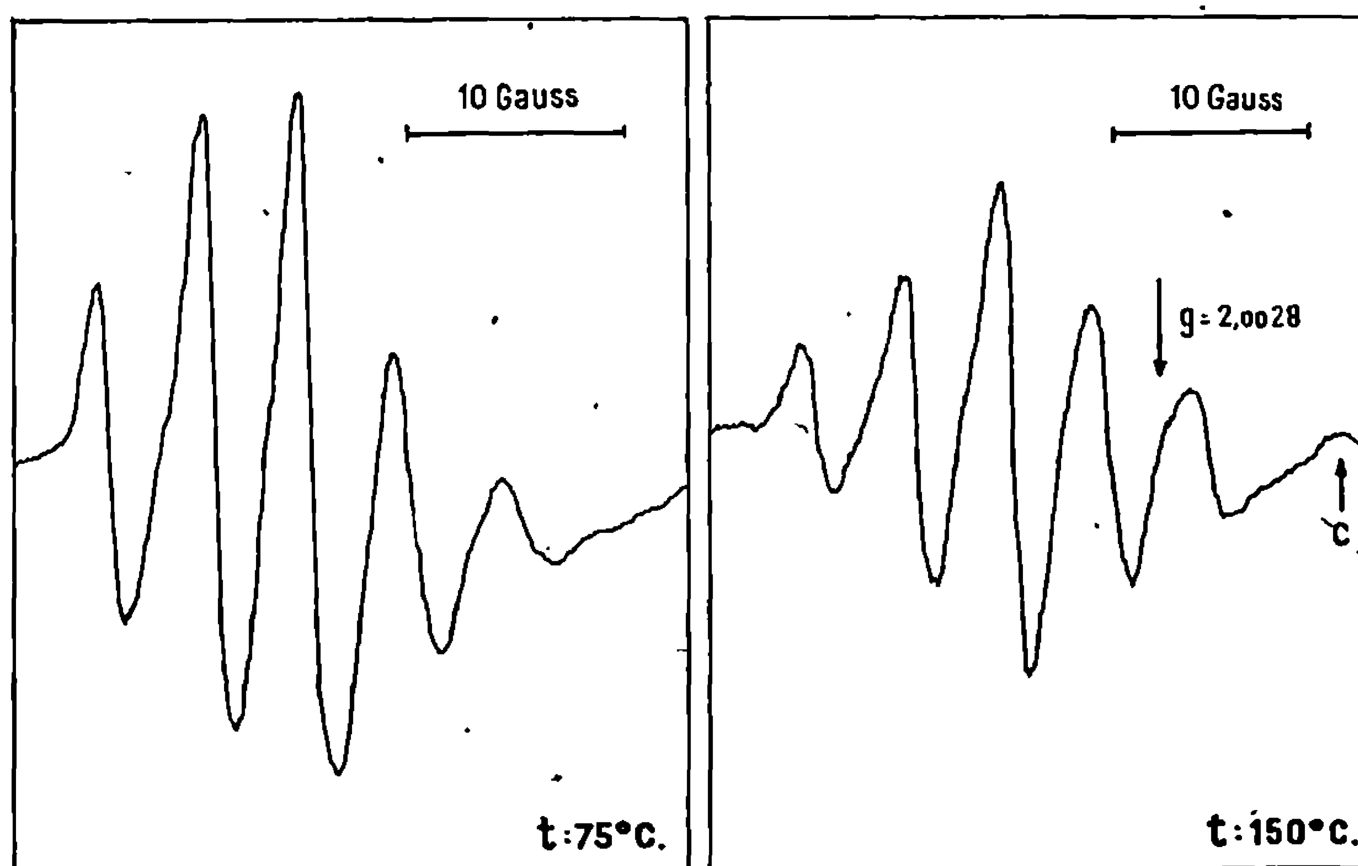


Fig. 2 *c*. Fig. 2 *d*.

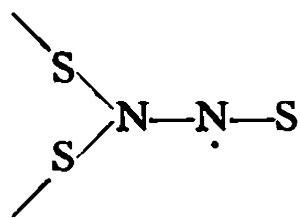
Fig. 2. — Évolution du spectre avec la température.

diminue, ce qui indique une légère anisotropie du facteur *g* ([4]). Cette déduction est étayée par le fait que la structure hyperfine est d'abord résolue vers les champs faibles.

INTERPRÉTATIONS ET CONCLUSION. — Le signal isotrope observé à la température ambiante ne peut être attribué au radical NS dégénéré dans un état 2π dont le facteur de Landé serait inférieur à 2,0023. Le spectre est attribué à une macromolécule paramagnétique dont l'origine se trouverait dans la polymérisation des radicaux NS. La largeur du signal de

ce composé du soufre et de l'azote s'interprète par le fait que la structure hyperfine est annulée par interaction dipolaire avec les noyaux d'azote environnants.

A une température plus élevée, la structure hyperfine, formée de cinq composantes d'intensités approximatives 1-2-3-2-1 indique que le radical contient deux atomes d'azote équivalents. Ce qui correspond probablement à une structure élémentaire du type :



Le caractère S de l'orbitale, déduit de l'écart hyperfin, est d'environ 9 %.

Ce radical est formé de manière irréversible, par thermolyse du polymère, à partir de 60°C et reste stable jusqu'à 150°C environ.

(*) Séance du 6 avril 1970.

(1) Avec la collaboration technique de M. Christian Dupret.

(2) P. Goudmand, *Thèses*, Paris, 1965.

(3) A. Carrington et D. H. Lévy, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 1293.

(4) J. A. S. Bett et C. A. Winkler, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, 2501.

(5) S. Siegel, L. H. Baum, S. Skolnik et J. M. Flournoy, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1249.

(*Laboratoire de Physicochimie des Molécules excitées et des Radicaux libres, U. E. R. de Chimie, Cité scientifique de Lille-Annappes,* B. P. n° 36 59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité équivalente limite des acides gras en série homologue dans un mélange eau-dioxanne.* Note (*) de Mme **Chedlia Makni** et M. **Salomon Piekarski**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons essayé de déterminer la conductivité équivalente limite Λ_0 des acides saturés normaux de C_4 à C_{14} dans un mélange eau-dioxanne, repéré par sa constante diélectrique : 19,32 et contenant 30 % d'eau.

La conductivité spécifique χ a été mesurée en courant alternatif (35 périodes.s^{-1}), dans une cuve thermostatée à 25,00 ± 0,05°C : l'homogénéisation est assurée par un courant d'azote pur saturé en solvant de façon à éviter toute variation de concentration et de température.

La conductivité équivalente limite Λ_0 a été obtenue par extrapolation à concentration nulle de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$. La conductibilité χ d'un acide provient d'une différence entre deux termes

$$\chi = \chi_s - \chi_0,$$

(χ_s, conductivité de la solution; χ_0, conductivité du solvant), ce qui conduit à une erreur $\Delta\chi/\chi$ de 5 à 15 %.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

C_4.		C_6.		C_8.		C_{10}.		C_{12}.		C_{14}.	
(a).	(b).	(a).	(b).	(a).	(b).	(a).	(b).	(a).	(b).	(a).	(b).
0,005 0	17	0,003 76	11	0,004 85	13	0,005 64	10	0,003 5	7,0	0,003 00	7,0
0,008 0	18	0,011 7	15	0,006 50	12	0,009 00	10	0,003 8	5,0	0,003 90	10
0,010	23	0,013 0	18	0,011 9	15	0,014 5	15	0,006 7	10	0,005 00	5,0
0,020 1	25	0,018 7	20	0,017 2	19	0,0245	15	0,015 0	11	0,007 20	10
0,022 0	23	0,031 7	22	0,020 0	17	0,031 0	15	0,021 4	9	0,010 0	10
0,025 2	20	0,072 0	16	0,024 8	19	0,057 0	17	0,026 6	10	0,018 4	8,0
0,038 8	25	0,112	18	0,046 0	19	0,103	15	0,050 0	12,5	0,031 7	7,0
0,047 4	25	0,172	18	0,056 2	15	0,220	13	0,110	10	0,040 0	10
0,080	22,5	0,287	21	0,104	13	0,260	15	0,160	10	0,052 5	10
0,120	25	–	–	0,150	18	–	–	–	–	0,055 0	14
0,227	25	–	–	0,220	18	–	–	–	–	0,098 0	8,0
0,322	25	–	–	–	–	–	–	–	–	0,132	5,0
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,162	10
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,252	10
$\Lambda_0 = 13$ (*)		$\Lambda_0 = 8,4$		$\Lambda_0 = 6,3$		$\Lambda_0 = 6,0$		$\Lambda_0 = 5,3$		$\Lambda_0 = 3,5$	

(a) c_m(M/l); (b) $10^3 \chi (\mu\Omega^{-1})$.

(*) Λ_0 en $\Omega^{-1}.M^{-1}.l$.

A l'aide des courbes $\chi = f(c)$, nous avons calculé la quantité $\Lambda_0 = 10^3 \chi/c$ puis tracé les courbes $10^3 \chi/c = f(\sqrt{c})$ et $(10^3 \chi/c)^{1/2} = f(\sqrt{c})$ dont l'extrapolation à concentration nulle donne Λ_0 avec une erreur $d\Lambda_0/\Lambda_0$ d'environ 15 %. Nous n'obtenons donc qu'un ordre de grandeur.

Conditions expérimentales. — Nous avons employé un conductimètre Tacussel CD 7 permettant de mesurer des conductivités comprises entre 0,05 et 500 $m\Omega^{-1}$. La cellule est faite de deux plaques de platine platiné. La constante de cellule a été déterminée à partir d'une solution de KCl de conductivité connue à $\pm$ 0,02 % (1).

Les acides utilisés sont purs à 99,5 % ; une distillation ou une recristallisation dans l'acétone permet d'éliminer les traces d'impuretés salines.

Le dioxanne employé est un produit commercial pur qui a été distillé sur sodium puis redistillé plusieurs fois sur colonne désionisée.

A partir d'eau bidistillée ($\chi = 0,3$ à $0,5\ \mu\Omega^{-1}$) nous avons préparé un mélange eau-dioxanne ayant une constante diélectrique de 19,32 à 25°C et une conductivité χ_0 de 0,070 à 0,250 $\mu\Omega^{-1}$.

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) I. E. Lind et R. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 1961, p. 1001.

(Ch. M. : *Faculté des Sciences de Tunis, Laboratoire de Chimie, 8, rue de Rome, Tunis, Tunisie;*
S. P. : *Faculté des Sciences de Limoges, Laboratoire de Chimie organique B, 123, rue Albert-Thomas, 87-Limoges, Haute-Vienne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure des coefficients de diffusion du sodium et du potassium dans les verres mixtes* (Na_2O-K_2O). Note (*) de M. **Jean-Pierre Lacharme**, présentée par M. Ivan Peychès.

Les isotopes radioactifs ^{24}Na et ^{42}K ont permis de mesurer les coefficients de diffusion du sodium et du potassium entre 350 et 500°C dans des verres dont le rapport $[Na^+]/[Na^+] + [K^+]$, portant sur les concentrations en Na^+ et K^+ varie de 0 à 1.

Les propriétés physiques du verre liées au déplacement des cations alcalins par sauts de sites en sites voisins sont fortement modifiées lorsque deux types d'alcalins sont présents et que l'on fait varier le rapport de leur concentration. Si dans un verre contenant un type de cation alcalin on remplace progressivement celui-ci par un autre en maintenant constante la teneur totale en alcalins du verre, la conductivité électrique passe par un minimum très prononcé. Pour mieux comprendre ce phénomène, il est d'abord nécessaire de savoir comment varie au cours de cette substitution la grandeur physique qui rend le mieux compte des déplacements de chaque cation à savoir leurs coefficients de diffusion.

Nous avons mesuré entre 350 et 500°C les coefficients de diffusion de Na^+ et K^+ dans un verre de composition suivante en moles % : 13,2 ($Na_2O + K_2O$); 70,02 SiO_2; 11,33 CaO; 4,49 MgO; 0,70 Al_2O_3; 0,223 SO_3; 0,033 Fe_2O_3.

C'est en fait la composition du verre à glace dans lequel une partie du Na_2O est remplacée par K_2O.

On définit

$$\chi_{Na^+} = \frac{C_{Na^+}}{C_{Na^+} + C_{K^+}} = 1 - \chi_{K^+},$$

C_{Na^+}, C_{K^+} : pourcentages molaires en Na^+ et K^+. Cinq verres furent réalisés :

$$\chi_{Na^+} = 0{,}02, \quad 0{,}29, \quad 0{,}518, \quad 0{,}764 \quad \text{et} \quad 0{,}995.$$

Des échantillons de chaque verre (épaisseur : 3 mm; côtés : 3 cm) étaient immergés, pendant un temps t, dans un mélange de $NaNO_3$-KNO_3 fondu de composition convenable, de façon à respecter lors des échanges Na^+ et K^+ entre le bain et le verre la composition en sodium et potassium du verre, les isothermes d'équilibre ayant précédemment été déterminés expérimentalement ([1]).

Le marquage des ions sodium ou potassium (^{24}Na ou ^{42}K) du bain permet de suivre leur pénétration dans le verre. La concentration en atomes marqués, au bout d'un temps t à une profondeur x s'écrit

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \tag{1}$$

Équation dans laquelle C_0 concentration en $x = 0$ est considérée comme constante tout au long du traitement, hypothèse justifiée par les valeurs de D, coefficient de diffusion, beaucoup plus grandes dans le bain que dans le verre, l'appauvrissement en espèces marquées dans le bain étant négligeable même au voisinage de la surface du verre.

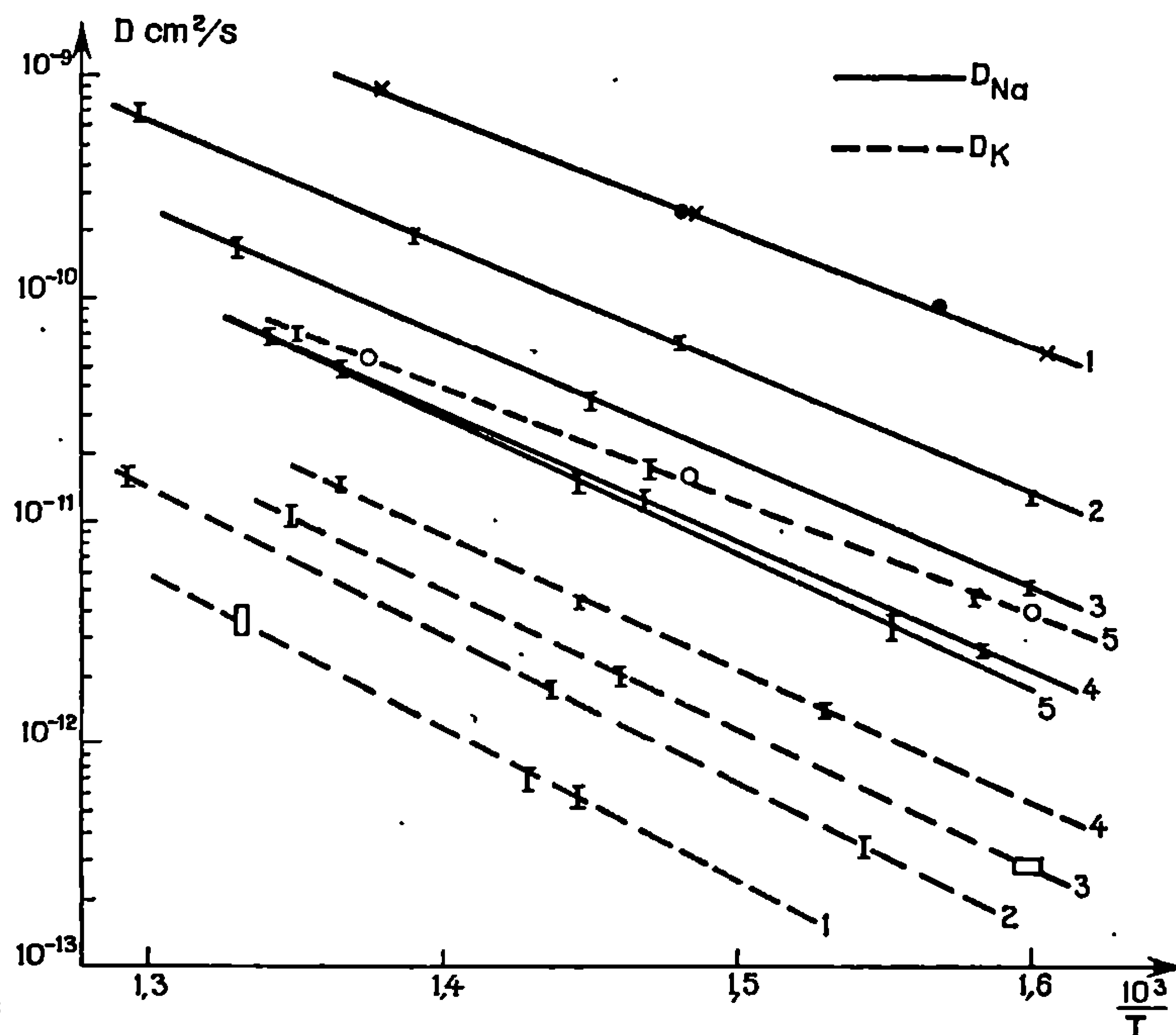


Fig. 1. — Coefficients d'autodiffusion dans les différents verres.
1 : $\chi_{Na^+} = 0{,}995$; 2 : 0,764; 3 : 0,518; 4 : 0,29; 5 : 0,002.

Après traitement, l'échantillon est soumis à des attaques fluorhydriques successives par immersion et agitation dans des volumes identiques de solution fluorhydrique du commerce diluée à 5 %. L'épaisseur du verre dissoute à chaque attaque (de l'ordre de 1,5 à 5 μ) est déterminée par la variation du poids de l'échantillon. Si l'attaque s'est faite entre les abscisses x_1 et x_2, l'activité A de la solution fluorhydrique s'écrit (en première approximation) :

$$(2) \qquad A = \alpha \int_{x_1}^{x_2} C(x, t)\, dx = \beta (x_2 - x_1)\, C\left(\frac{x_1 + x_2}{2}, t\right),$$

α, β étant des constantes.

Le profil est déterminé en reportant $A/(x_2 - x_1)$ aux différentes abscisses $(x_1 + x_2)/2$, en extrapolant jusqu'en $x = 0$ et en calculant C/C_0.

D est ensuite obtenu à l'aide des valeurs relatives à la fonction figurant dans l'équation (1).

Sur la figure 1, on trouve les courbes expérimentales $\operatorname{Log} D = f(1/T)$ pour Na^+ et K^+ dans les différents verres. Ces courbes étant approxima-

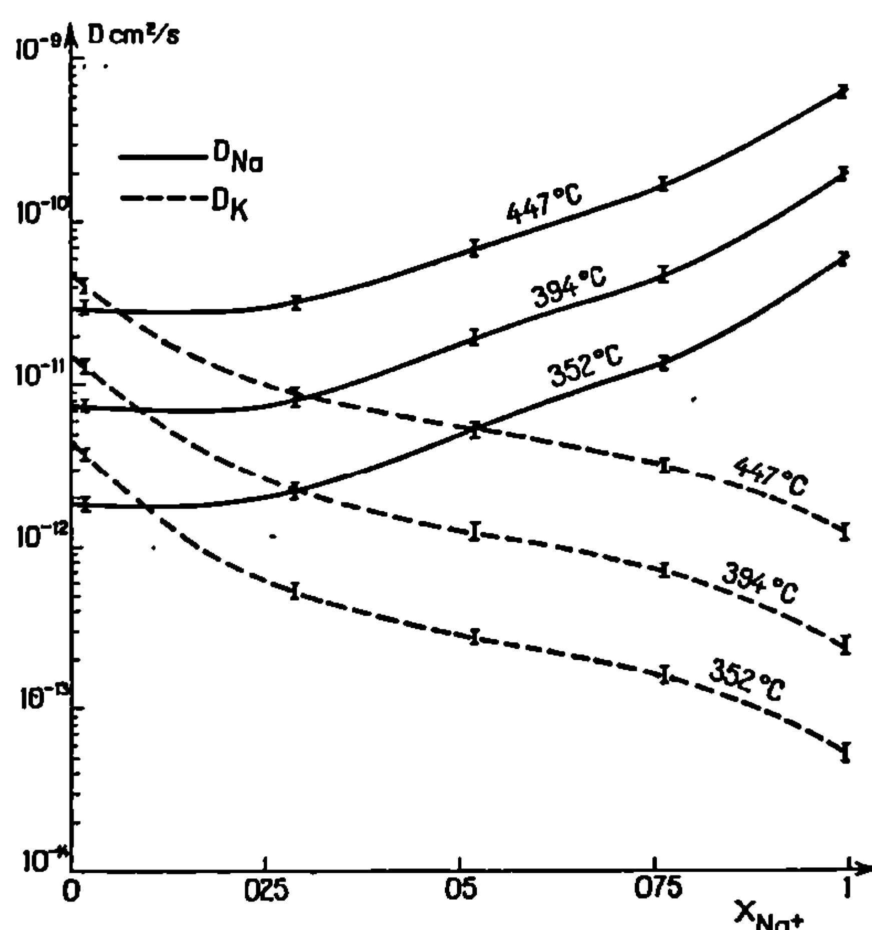


Fig. 2.

tivement rectilignes permettent de supposer qu'elles vérifient une équation du type d'Arrhénius :

$$D = D_0 \, e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

d'où l'on tire : E_a, énergie d'activation et D_0, facteur de fréquence.

Verre		1.	2.	3.	4.	5.
Verre (% Na)		99,5	76,4	51,8	29	2
E_a (kcal/mole)	Na	23,5	25,3	25,7	26,2	27,3
	K	30,7	29,4	28,3	27,8	23,6
D_0 ($cm^2.s^{-1}$)	Na	10^{-2}	10^{-2}	$5,3.10^{-3}$	$3,4.10^{-3}$	$7,5.10^{-3}$
	K	$2,9.10^{-3}$	$3,1.10^{-3}$	$2,3.10^{-3}$	$2,7.10^{-3}$	$0,7.10^{-3}$

Sur la figure 2 on porte $\operatorname{Log} D_{Na}$, $\operatorname{Log} D_K$ pour les différents verres. Entre 350 et 500°C ces courbes ont la même allure. La diminution de $\operatorname{Log} D_{Na}$ avec χ_{Na} ou de $\operatorname{Log} D_K$ avec χ_K contrairement à d'autres résultats (2) n'est pas linéaire. La diminution du coefficient de diffusion de chaque cation avec sa concentration est due à une augmentation de son énergie d'activation, l'imprécision sur les valeurs de D_0 ne donnant guère de signification à leur variation. Aucune interprétation de ces résultats ne sera donnée avant d'avoir mesuré les mobilités électriques du sodium et du potassium dans les mêmes verres.

Néanmoins on peut, à partir de ces valeurs calculer le coefficient d'interdiffusion $D_{Na, K}$ à l'aide de la formule

$$D_{Na, K} = \frac{D_{Na} D_K}{(1 - \chi_K) D_{Na} + \chi_K D_K} \tag{3}$$

et comparer ces valeurs à celles obtenues par une mesure d'interdiffusion, employant la méthode de Matano (4).

Sur la figure 3 on constate la différence entre les valeurs de $D_{Na, K}$ obtenues par ces deux méthodes, pour les compositions de verres riches en potassium. Dans les expériences d'interdiffusion réalisées à des températures inférieures au point de transformation, lors du remplacement

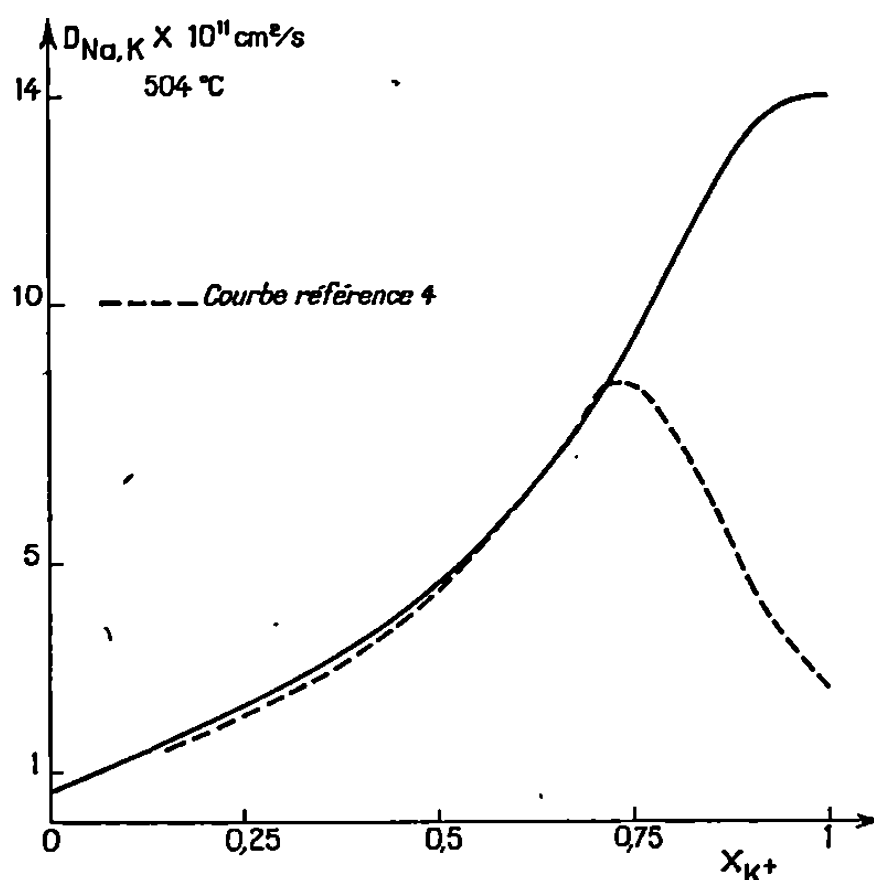


Fig. 3.

des ions sodium du verre par des ions potassium provenant d'un sel fondu, la structure du verre est vraisemblablement différente de celle des verres de mêmes composition obtenus par fusion et des contraintes apparaissent au voisinage de la surface (zone riche en potassium), il en résulte une diminution des valeurs de $D_{Na, K}$. Cet effet existe encore à 504°C si, sur la figure 3, on compare la courbe en trait discontinu obtenue à partir d'expériences d'interdiffusion (4) à celle en trait plein tracée à partir de la référence (3).

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) J. P. Lacharme, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 559.
(2) A. Sendt, *Glasiechnische Berichte*, 37 (2), 1964, p. 116-122.
(3) F. Helfferich et M. S. Plesset, *J. Chem. Phys.*, 28, nº 3, 1958, p. 418-424.
(4) J. Tochon, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 829.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.*,
1, *place Aristide-Briand*,
92-*Bellevue*, *Hauts-de-Seine*.)

PHYSICOCHIMIE. — *Effet de la structure de l'eau sur la dimérisation par contact hydrophobe et sur l'extraction d'un composé amphipatique.* Note (*) de M. **Jacques Proust** et Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la dimérisation du bromure d'hexadécyltriméthylammonium par le partage entre diverses phases aqueuses et le chloroforme. Détermination d'une constante de dimérisation dans l'eau du cation organique. Dans certaines conditions, le cation C_{16}^+ entraîne du bromure dans la phase organique. La dimérisation et le transport du brome sont fonction des cations minéraux dissous dans la phase aqueuse.

Les associations en phase aqueuse de composés amphipatiques à des concentrations inférieures à leur concentration critique micellaire (c. c. m.) ont été signalées par de nombreux auteurs à la suite de divers travaux [(1) à (8)]. Schéraga (9), a calculé les constantes de dimérisation de molécules amphipatiques à partir de l'énergie libre de formation de liaisons hydrophobes. Nous mesurons le coefficient de partage du bromure d'hexadécyltriméthylammonium ($C_{16}Br$) entre le chloroforme et une phase aqueuse et déterminons la constante de dimérisation du cation organique C_{16}^+ dans la seconde phase.

Expérimentation et résultats. — Le $C_{16}Br$ est marqué au ^{14}C. Lorsque l'équilibre est atteint (72 h), le C_{16} est dosé dans les deux phases et le coefficient de partage $K = \bar{c}/c$ est calculé. $\bar{c}$ et c sont respectivement les concentrations des cations C_{16}^+ en phase organique et en phase aqueuse. A titre d'exemple on a représenté sur la figure 1 les résultats $K = f(c)$ pour quelques milieux aqueux contenant des sels de brome.

L'influence de la concentration des sels sur K a été étudiée pour différentes valeurs de la concentration du savon. On a trouvé que la concentration des ions Br^- et la nature du cation minéral (Li^+, Na^+, NH_4^+) font varier K (*fig.* 2).

Discussion. — L'équilibre de partage du $C_{16}Br$ dans les deux phases est exprimé en fonction de trois constantes d'équilibre : K_d, dimérisation en phase aqueuse de l'ion C_{16}^+ ; k_1 et k_2, partage des espèces monomères et dimères. On peut, au moyen de ces trois paramètres, exprimer le coefficient de partage K en fonction de la concentration totale du C_{16}^+ en phase aqueuse c :

$$K = \frac{\bar{c}}{c} = \frac{\bar{c}_m + 2\bar{c}_d}{c} = \frac{k_1 c_m [Br^-] + 2 k_2 c_d [Br^-]^2}{c_m + 2 c_d}, \qquad (1)$$

c_m, c_d, $\bar{c}_m$ et $\bar{c}_d$ sont respectivement les concentrations de monomères et de dimères du savon dans les deux phases.

En posant $c_d/c = \alpha$ et $K_d = c_d/c_m^2 = \alpha/2(1-\alpha)^2 c$, on obtient

$$(2)\quad K = k_1(1-\alpha)[Br^-] + k_2\alpha[Br^-]^2, \qquad \text{avec} \quad \alpha = 1 + \frac{1}{4cK_d}\left(1 - \sqrt{1+8cK_d}\right).$$

En absence de sels minéraux dans la phase aqueuse, l'équation (2) est applicable à condition d'admettre que les cations organiques ne sont pas neutralisés, en phase organique, par les ions Br^-, mais par des ions OH^- qui sont en concentration constante dans la phase aqueuse. La courbe 1 *a* vérifie l'équation déduite de (2) dans ces conditions pour un domaine de concentration allant de 0 à 2.10^{-5} M. Il est probable que l'ion Br^-

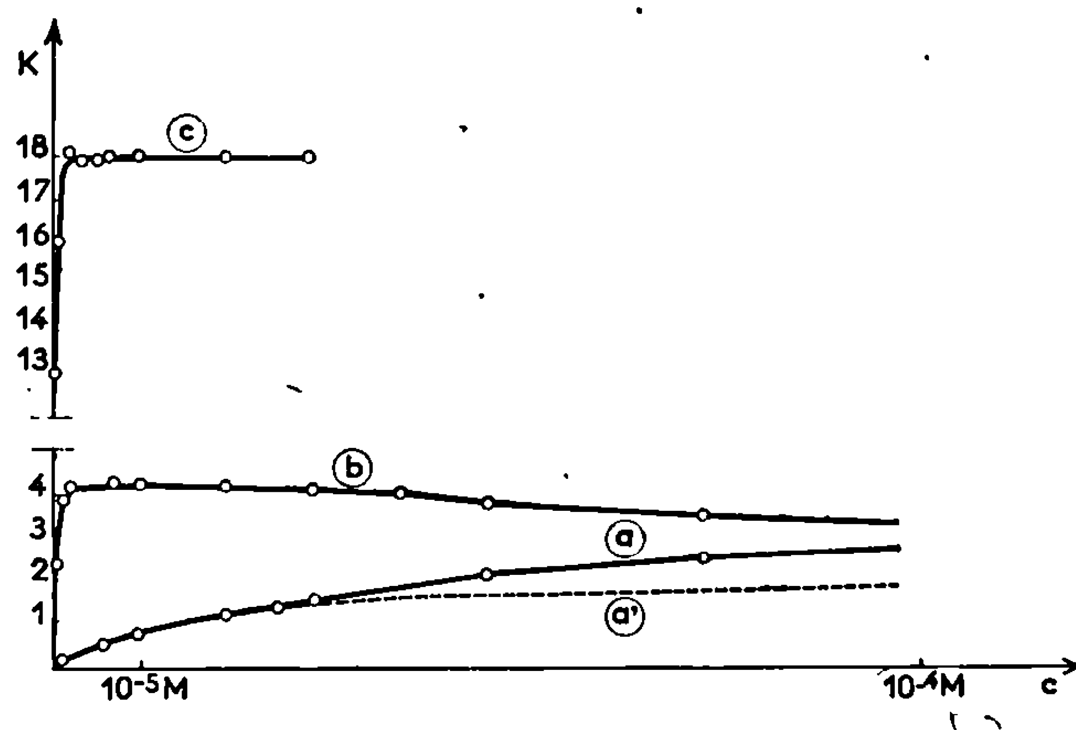


Fig. 1. — Variation du coefficient de partage K du $C_{16}Br$ entre une phase aqueuse et le chloroforme en fonction de la concentration du C_{16} en phase aqueuse.
(*a*) courbe expérimentale; (*a'*) courbe calculée pour $C_{16}Br$ seul en phase aqueuse; (*b*) $(Br^-) = 3,3.10^{-4}$ M avec NH_4Br en phase aqueuse; (*c*) $(Br^-) = 0,1$ M avec KBr en phase aqueuse.

est extrait dans la phase organique aux concentrations plus élevées. En identifiant les courbes expérimentales (1 *a*) et calculées (1 *a'*), on trouve $k_1 = 0$ (il n'y a pas de monomères dans le chloroforme) et $K_d = 2,5.10^4$.

En présence des différents sels dans la phase aqueuse, nous remarquons une transition (*fig.* 2) pour une concentration seuil c_s du bromure qui dépend de la nature des cations minéraux. Nous supposons que ces cations ne participent pas au processus d'extraction et que leur action est indirecte : ils modifieraient l'état de l'eau (milieu solvant) et l'activité du savon.

Le coefficient de dimérisation du savon est très différent pour $[Br^-] < c_s$ ($K_d = 2,5.10^4$ en absence de cations minéraux) et pour $[Br^-] > c_s$. Nos conditions expérimentales ne nous ont pas permis d'effectuer de mesures précises pour $c < 5.10^{-7}$ M et donc de calculer K_d dans ce cas. Nous pouvons seulement admettre une limite inférieur : 2.10^6 confirmant d'autres résultats [(8), (9)]. Il semble que lorsque $[Br^-] < c_s$, le savon n'entraîne pas le bromure dans la phase organique (K indépendant de $[Br^-]$, *fig.* 2) alors que pour $[Br^-] > c_s$, l'extraction dépend de façon importante de

$[Br^-]$; dans ce cas, du bromure serait transporté en phase organique par le C_{16}^+. De plus, K semble tendre vers une valeur limite quand $[Br^-]$ augmente. Cette valeur correspond à une concentration de « saturation » du brome dans la phase organique, fonction de la nature du cation minéral et de la concentration du C_{16} en phase aqueuse.

En admettant que l'association $(C_{16})_2 Br^+$, formée en phase aqueuse, transporterait l'ion Br^- en phase organique, on obtient pour K l'expression

$$K = k_1(1-\alpha) + \frac{\alpha(k_2 + k_3 K_A[Br^-])}{1 + K_A[Br^-]}, \tag{3}$$

dans laquelle K_A est la constante de formation de $(C_{16})_2 Br^+$ et k_3 sa constante de partage. Elle rend compte des courbes d'extraction pour $[Br^-] > c_s$.

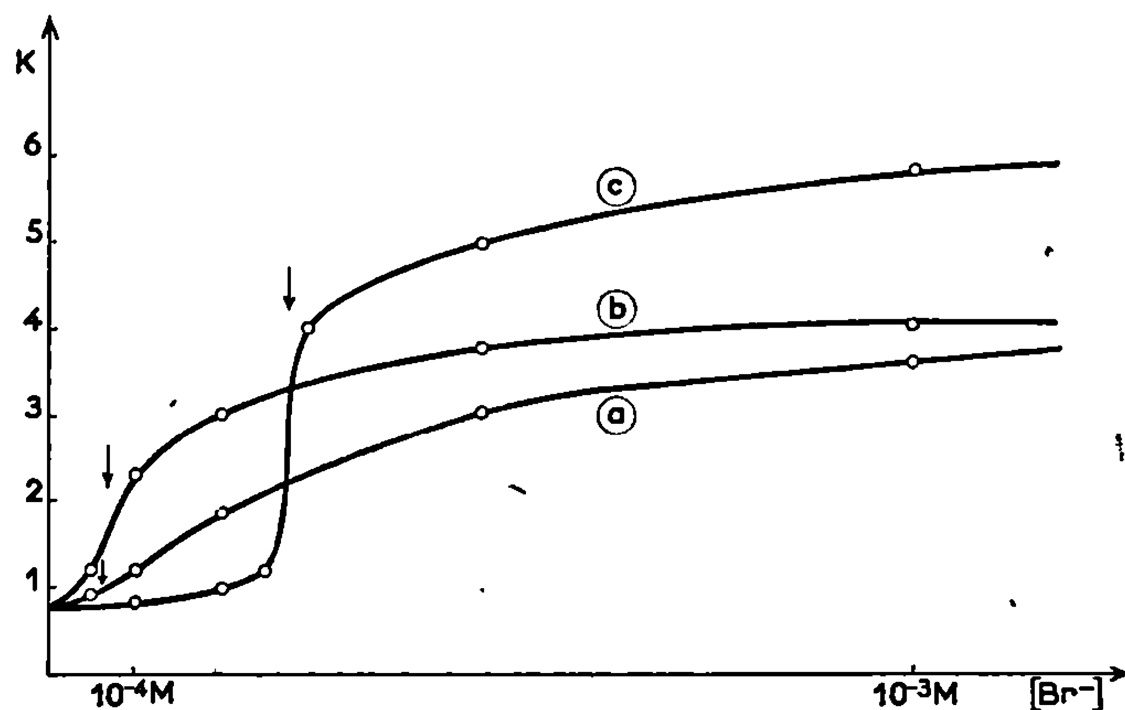


Fig. 2. — Variation du coefficient de partage K du $C_{16}Br$ entre la phase aqueuse et le chloroforme en fonction de la concentration de l'anion (Br^-) en présence de sels. (*a*) LiBr, (*b*) NaBr; (*c*) NH_4Br. La concentration du C_{16}^+ en phase aqueuse est fixée à 10^{-5}M.

Conclusion. — La dimérisation et le partage du $C_{16}Br$ entre la phase aqueuse et le chloroforme peuvent dépendre de l'ion bromure et des cations minéraux lorsque la concentration de ces ions dépasse une valeur seuil dépendant de leur nature.

Ce résultat peut être attribué à l'établissement des contacts hydrophobes entre les chaînes hydrocarbonées du savon, la formation de ces contacts étant fonction de l'état d'organisation de l'eau dans leur voisinage ([10]) il rejoint ceux de nombreux auteurs [([11]) à ([14])] qui ont étudié les effets des ions minéraux sur la « structure » de l'eau. La différence entre les effets des ions minéraux étudiés sur la dimérisation et l'extraction s'explique en rappelant que, parmi ces ions, (Li^+, Na^+) contribuent à l'organisation ([12]), (Br^-, NH_4^+) à la désorganisation ([12]) de l'eau qui les dissout.

Dans certains cas spécifiques (NH_4Br) l'ensemble de l'effet sur l'eau des ions minéraux et des chaînes hydrocarbonées du savon confère au processus complexe du transport de l'anion Br^- dans la phase lipidique (chloroforme) par le cation transporteur C_{16}^+ un aspect « coopératif » (*fig.* 2).

Enfin l'hypothèse de l'organisation de l'eau et des contacts hydrophobes qui expliquent la structure tertiaire des protéines ([14]) et la structure des membranes biologiques ([15]) nous permet d'interpréter l'effet des sels sur la dimérisation.

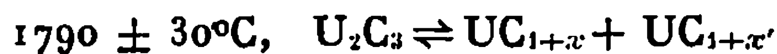
(*) Séance du 6 avril 1970.

([1]) F. FRANKS et H. T. SMITH, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3581.
([2]) B. E. CONWAY, R. E. VERALL et J. E. DENOYER, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 3952.
([3]) R. ZANA et E. YEAGER, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 252.
([4]) L. SHEDLOVSKY, C. W. JACOB et M. B. EPSTEIN, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2075.
([5]) D. EAGLANDS et F. FRANKS, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 2468.
([6]) J. S. CLUNIE, J. F. GODMAN et P. C. SIMON, *Trans Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 754.
([7]) L. TER-MINASSIAN-SARRAGA, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1278.
([8]) P. MUKERJEE, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 2821.
([9]) H. A. SCHERAGA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3444.
([10]) G. NEMETHY et H. A. SCHERAGA, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3383, Part. 1-2; *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1773, Part. 3.
([11]) O. D. BONNER et G. B. WOOLSEY, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 889.
([12]) E. R. NIGHTINGALE dans *Chemical physics of ionic solution*. John Wiley and Sons, Inc., New-York.
([13]) G. E. WALRAFEN, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 1546.
([14]) O. YA. SAMOILOV, V. V. GONCHAROV, L. S. ROMANOVA et V. I. YASLIKICHEV, *Z. Structurnoi Khimii*, 8, 1967, p. 613.
([15]) F. A. VANDENHEUVEL, *Protoplasma*, 1967, p. 188.

(*Physicochimie des Surfaces et des Membranes, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, 75-Paris, 6e*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude du diagramme d'équilibre* UC-UC_2 *par diffraction de rayons X à haute température.* Note (*) de MM. **Jean Laugier** et **Pierre L. Blum**, transmise par M. Louis Néel.

Par diffraction de rayons X à haute température, on montre que le diagramme d'équilibre UC-UC_2 doit être modifié. La décomposition de U_2C_3 s'opère suivant la réaction



$$1790 \pm 30^{\circ}\text{C}, \quad U_2C_3 \rightleftharpoons UC_{1+x} + UC_{1+x'}$$

avec $x = 0,10$ et $x' = 0,69$.

L'une de ces solutions solides cubiques, $UC_{1+x'}$ se forme par réaction eutectoïde à 1700° :



$$U_2C_3 + UC_2 \rightleftharpoons UC_{1+x'}$$

De nombreuses études relatives au diagramme d'équilibre du système uranium-carbone ont été publiées jusqu'à ce jour. Mais rares sont les chercheurs qui font appel systématiquement à la diffraction de rayons X à haute température comme moyen d'investigation. Citons cependant les travaux de Wilson [1] (1960) et de Henney et Jones [2] (1965). L'équipe de Los Alamos avec Bowman, Wallace, Storms, etc. a réalisé un four permettant d'effectuer des expériences de diffraction neutronique jusque vers 2 500°C [3]. Les résultats [4] publiés concernent essentiellement les fortes teneurs en carbone.

La figure 1 *a* montre le diagramme d'équilibre proposé par Del Litto et Blum [5], qui tenait compte des résultats disponibles à l'époque.

Nous avons essayé de prouver l'exactitude des réactions en utilisant un diffractomètre de rayons X à haute température, mis au point au laboratoire.

Nous avons alors constaté que :

1° La réaction de décomposition de U_2C_3 ne fait jamais intervenir la phase $UC_2\alpha$ quadratique.

En effet, l'analyse d'un échantillon de formule $UC_{1,28}$ montre que les raies de la phase U_2C_3 font rapidement place dès 1790°C à celles de deux phases cubiques.

D'autre part, pour un $UC_{1,64}$ on constate dès 1700°C environ, la disparition de la phase UC_2, U_2C_3 disparaissant à une température supérieure (1790°C).

2° Pour un échantillon $UC_{1,90}$, UC_2 commence à disparaître vers 1700°C en même temps qu'apparaît la phase cubique $UC_{1+x'}$. La décomposition est complète vers 1840°C. Il est important de noter que le paramètre de cette phase (5,478 ± 0,005 Å) est différent de celui de la solution solide résultant de la décomposition de U_2C_3 (5,390 ± 0,005 Å).

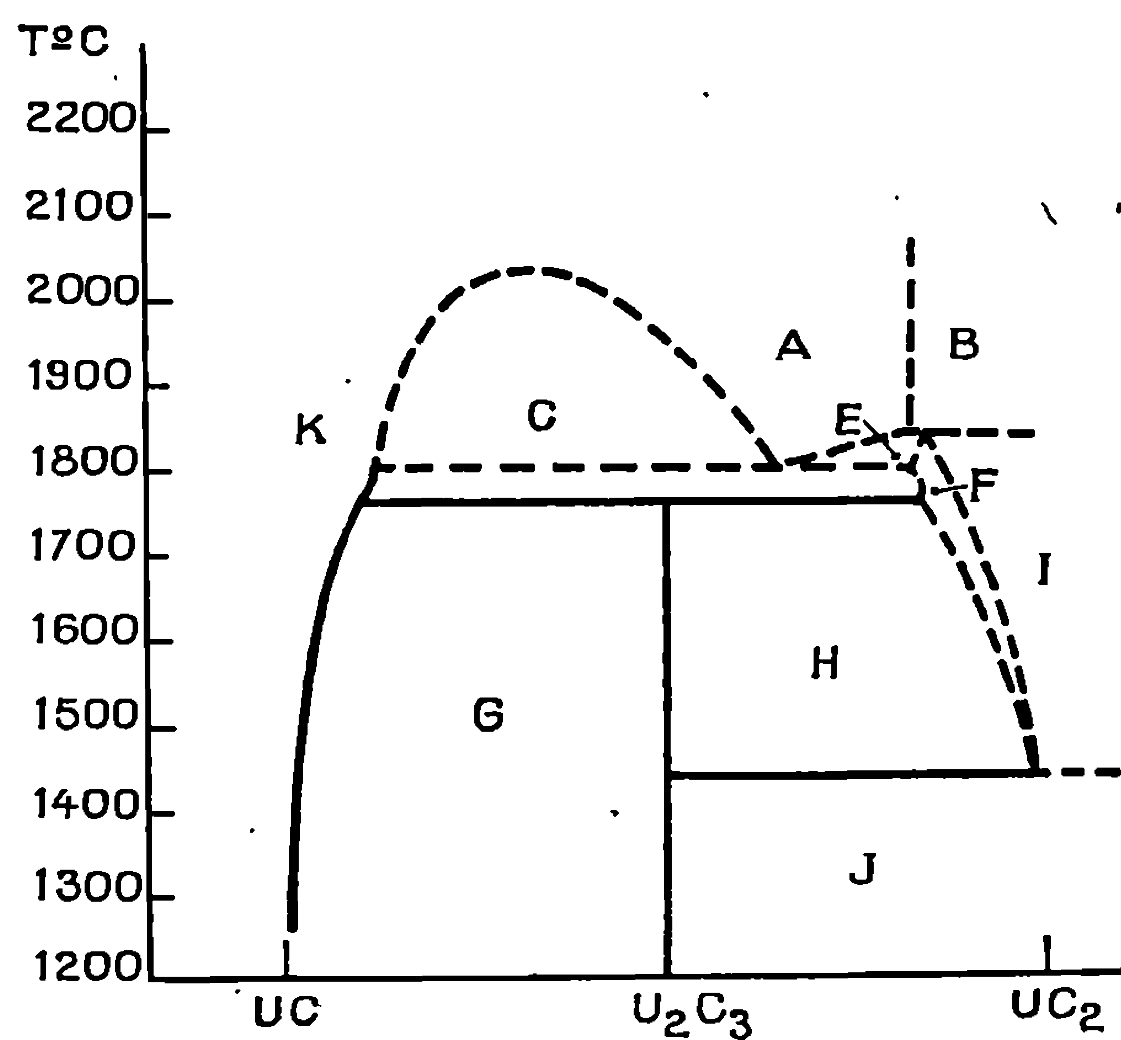


Fig. 1 *a*.

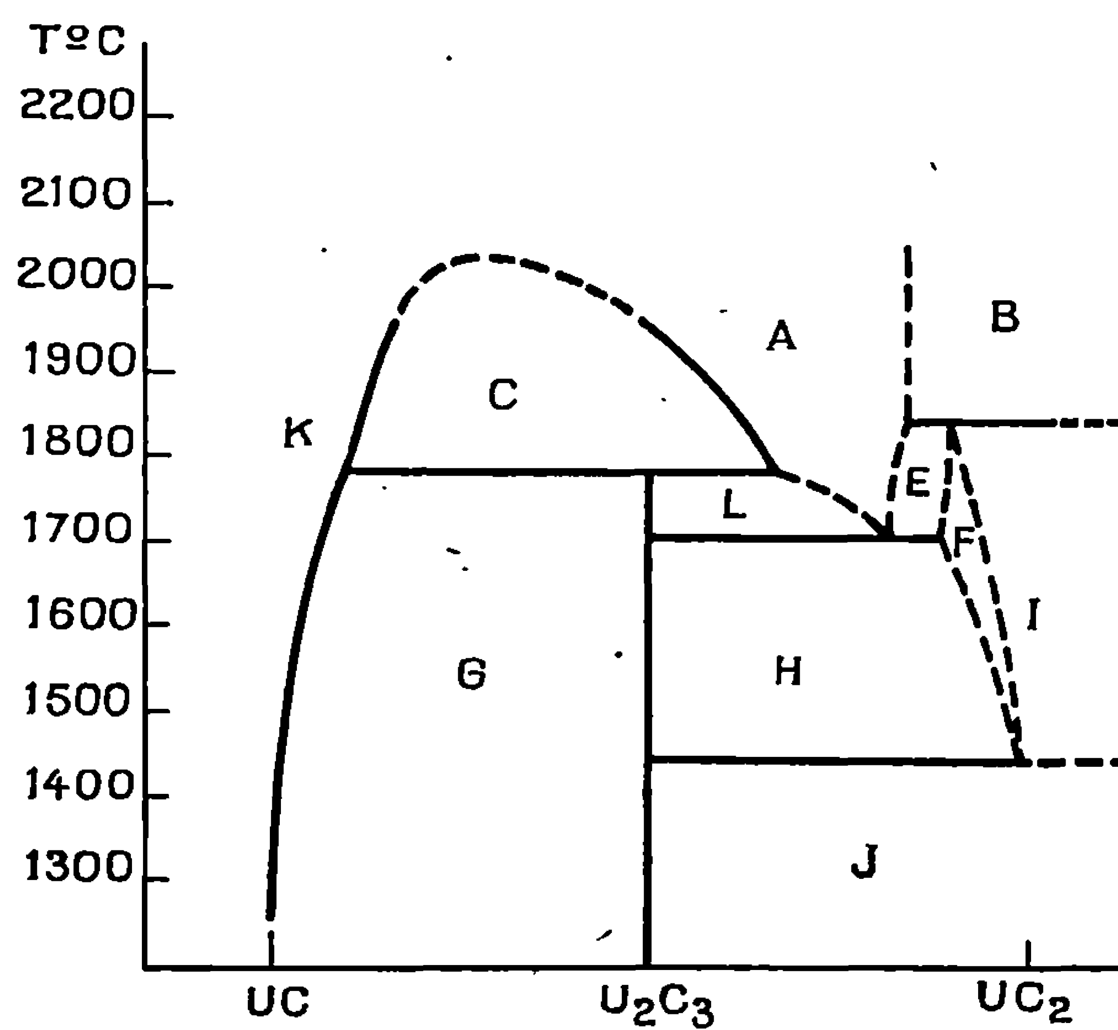


Fig. 1 b

Fig. 1 *a* et 1 *b*.

(A)	Domaine	$UC_{1+x'}$	(G)	Domaine	$UC_{1+x} + U_2C_3$,
(B)	»	$UC_{1+x'} + C$,	(H)	»	$U_2C_3 + UC_2$,
(C)	»	$UC_{1+x} + UC_{1+x'}$,	(I)	»	$UC_2 + C$,
(D)	»	$UC_{1+x} + UC_2$,	(J)	»	$U_2C_3 + UC_2$,
(E)	»	$UC_{1+x'} + UC_2$,	(K)	»	UC_{1+x},
(F)	»	UC_2,	(L)	»	$U_2C_3 + UC_{1+x'}$.

La figure 2 représente la variation, en fonction de la température, du paramètre des solutions solides saturées cubiques pour des $UC_{1,64}$ et un $UC_{1,90}$. Nous avons également fait figurer le paramètre d'un $UC_{1,0}$ de référence.

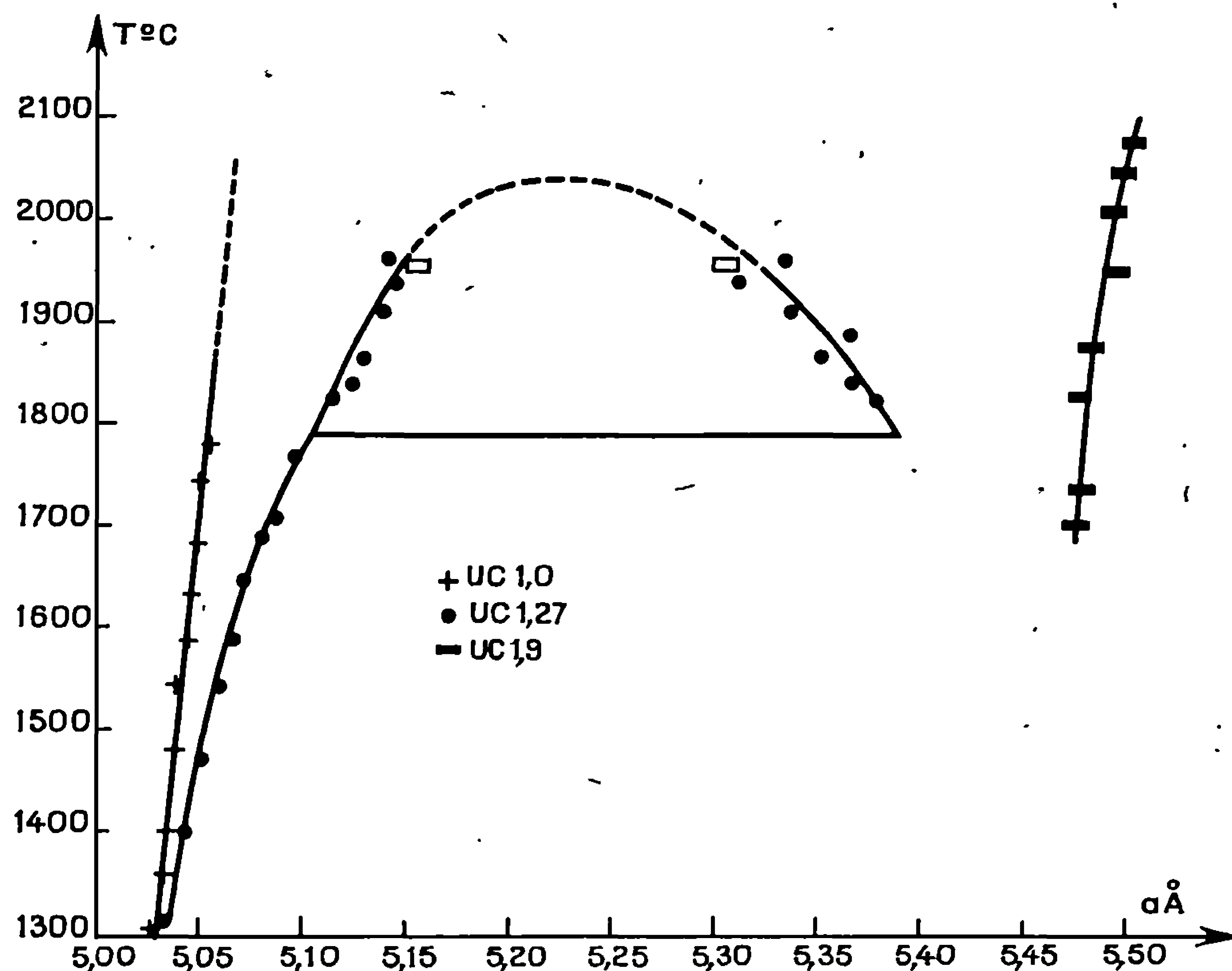
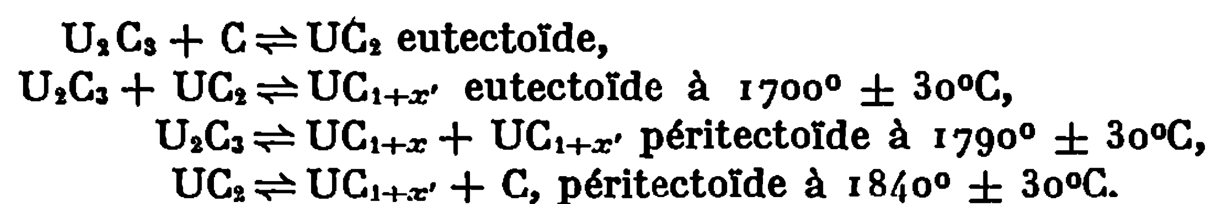


Fig. 2.

L'écart à haute température entre le paramètre de la solution solide saturée et celui de $UC_{1,0}$ met en évidence l'influence de l'augmentation de solubilité du carbone.

L'ensemble des observations faites précédemment conduit à proposer le diagramme d'équilibre partiel représenté sur la figure 1 *b* et dans lequel nous aurons à température croissante les réactions suivantes :


$U_2C_3 + C \rightleftharpoons UC_2$ eutectoïde,

$U_2C_3 + UC_2 \rightleftharpoons UC_{1+x'}$ eutectoïde à 1700° ± 30°C,

$U_2C_3 \rightleftharpoons UC_{1+x} + UC_{1+x'}$ péritectoïde à 1790° ± 30°C,

$UC_2 \rightleftharpoons UC_{1+x'} + C$, péritectoïde à 1840° ± 30°C.

Les lignes figurées en trait plein ont été déduites des mesures de paramètres de la figure 2. En effet, A. L. Bowman et coll. ont établi, par diffraction neutronique à haute température, que la structure cristalline de la

phase dite « UC_2 cubique », c'est-à-dire en réalité, de $UC_{1,85}$ est du type KCN (⁶). Ceci nous conduit à penser que l'insertion d'atomes de carbone dans le réseau de UC se fait à haute température par substitution de paires C=C très courtes, aux atomes normaux de carbone. L'augmentation de solubilité s'accompagnant d'une augmentation du paramètre cristallin, on peut supposer que celui-ci est une fonction linéaire de x. La mesure, à la même température, des paramètres respectifs de UC, UC_{1+x} et $UC_{1,85}$ détermine x. On retrouve la forme « en cloche » dissymétrique de la lacune de miscibilité ([7]).

Ces résultats sont partiels. Nous nous efforçons actuellement de définir les contours des domaines des solutions solides saturées au voisinage de l'eutectoïde et de préciser la composition en ce point.

Enfin, il convient de noter que ce nouveau diagramme n'explique pas la présence de la phase UC_2 décelée dans des échantillons dont le rapport C/U est inférieur à 1,5 et refroidis rapidement. Celle-ci en effet, ne peut être retenue par trempe puisqu'elle n'apparaît pas en principe. Il faut donc admettre que la phase apparue est métastable. Son mécanisme de formation fera l'objet d'une Note ultérieure.

(*) Séance du 16 février 1970.

([1]) B. W. Wilson, *J. Amer. Cer. Soc.*, 43, n° 2, 1960, p. 77-81.
([2]) J. Henney et J. W. S. Jones, Rapport A. E. R. E. G. B.-R. 4992, 1965.
([3]) M. G. Bowman, D. E. Hull, W. G. Witteman, G. P. Arnold et A. L. Bowman, *Rev. Sc. Instr.*, 37, n° 11, 1966, p. 1543-1544.
([4]) A. L. Bowman, G. P. Arnold, W. G. Witteman et T. C. Wallace, *J. M. N.*, 19, 1966, p. 111-112.
([5]) B. Del Litto, Rapport C. E. A., R 3215, 1967.
([6]) A. L. Bowman, G. P. Arnold, W. G. Witteman, T. C. Wallace et N. G. Nereson, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 670.
([7]) E. K. Storms, *The Refractory Carbides*, Academic Press, 1967, p. 181.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
Département de Métallurgie,
Service de Physicochimie des Combustibles,*
Cedex 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE DE LA COORDINATION. — *Photolyse des solutions aqueuses d'aquopentacyanoferrate*(II) *et de di-μ-cyano-octacyanodiferrate*(II) *de sodium.* Note (*) de M. **Guy Emschwiller**, présentée par M. Georges Champetier.

A 0°C, sous l'action de la radiation 366 nm, la photolyse de ces solutions produit, en particulier, des ions ferreux et du tétracyanoferrate; ce dernier a été reconnu et dosé en mettant à profit sa réaction sur le nitrosobenzène en grand excès. Le rendement quantique global est de l'ordre de 0,35 pour le complexe uninucléaire, nettement moindre pour le complexe binucléaire.

L'étude de la photolyse des solutions d'aquopentacyanoferrate(II) de sodium fut abordée par Asperger, Murati et Pavlovic [1], sans tenir compte du fait que le produit préparé suivant la méthode d'Hofmann [2] renferme deux constituants [3]; l'un est bien l'aquopentacyanoferrate(II) vrai $Fe(CN)_5(H_2O)^{3-}$, tandis que l'autre correspond à un dimère, l'ion binucléaire di-μ-cyano-octacyanodiferrate(II) $Fe_2(CN)_{10}^{6-}$ [4]. Ces deux constituants sont susceptibles de coexister en équilibre en solution aqueuse [5], et l'on peut mettre à profit les déplacements d'équilibre pour préparer des solutions enrichies en l'un ou en l'autre [4]. Asperger et coll. ayant expérimenté sur des solutions 0,001 M, il y a lieu de penser qu'elles renfermaient essentiellement du complexe uninucléaire, dans la mesure toutefois où le produit préparé pouvait être considéré comme pur; en effet, il avait été apporté des modifications à la méthode de préparation d'Hofmann, l'emploi de la soude ayant été substitué à celui du carbonate de sodium, et cette variante a fait l'objet de critiques [6].

La présente étude a porté sur des solutions enrichies, soit en le complexe uninucléaire, soit en le complexe binucléaire (dans ce qui suit, les molarités sont rapportées à une unité pentacyanée $Fe(CN)_5$, qu'on ait affaire à l'un des complexes ou à l'autre). Elles ont été soumises à l'action de la radiation 366 nm de l'arc au mercure, en utilisant le faisceau lumineux produit par une lampe du type CS 150 W « Philips », après passage à travers une lentille et une lame de verre filtrant « Wratten » 18 A; les solutions, non tamponnées, étaient maintenues à une température comprise entre 0 et 2°C pour éviter toute décomposition thermique; les cuves cylindriques à faces parallèles utilisées avaient 1,5 cm d'épaisseur et 2,5 cm de diamètre.

1. Photolyse des solutions enrichies en complexe uninucléaire. — Les expériences ont porté sur des solutions $4,4.10^{-3}$ M renfermant environ 95 % de complexe uninucléaire. Les irradiations ont duré de 5 mn à 3 h. La disparition de l'aquopentacyanoferrate a été suivie par la méthode colorimétrique au nitrosobenzène [6]. Elle est proportionnelle à la durée d'irradiation pendant la première heure, à raison de $1,3.10^{-3}$ M en moyenne par heure; puis elle va se ralentissant, le taux de décomposition, qui

était de 30 % environ au bout de 1 h, étant de 65 % après 3 h. Il a été vérifié que, pendant ce même temps, des solutions témoins, conservées dans l'obscurité, ne subissaient aucune altération.

Il a été procédé à des déterminations de rendement quantique par actinométrie chimique, en utilisant le réactif de Parker ([7]); admettant un rendement quantique de 1,16 pour la photolyse du ferrioxalate à 366 nm, on trouve, pour le rendement quantique de disparition de l'aquopentacyanoferrate, une valeur de l'ordre de 0,35, à peu près comme pour la photolyse du ferrocyanure ou hexacyanoferrate(II) ([8]).

On trouve, comme produits de la réaction, du tétracyanoferrate(II), de l'hexacyanoferrate(II), du sel ferreux et du cyanure.

La formation de tétracyanoferrate avait été soupçonnée, mais non reconnue, par Asperger et coll. L'existence en a été établie en mettant à profit la réaction de transformation en dinitrosobenzène-tétracyanoferrate(II) $Fe(CN)_4(C_6H_5NO)_2^{2-}$; ce complexe, coloré en bleu, fut découvert en faisant agir le chlorure mercurique sur une solution de nitrosobenzène-pentacyanoferrate(II) $Fe(CN)_5(C_6H_5NO)^{3-}$, coloré en violet, en présence de nitrosobenzène en grand excès ([9]). Le complexe violet présente un maximum d'absorption à 530 nm (coefficient d'extinction molaire : 646); le complexe bleu présente un maximum d'absorption à 640 nm (coefficient d'extinction : 680) et un second situé lui aussi vers 530 nm (coefficient d'extinction : 570). Une méthode de dosage spectrométrique du tétracyanoferrate a été mise au point; le mélange doit renfermer 35 % d'une solution éthanolique de nitrosobenzène à 7,5 g/l; le spectre peut être enregistré 30 mn après l'introduction de ce réactif.

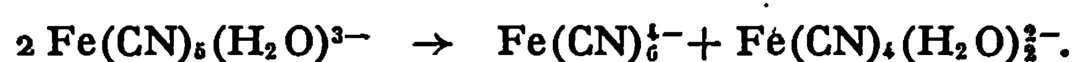
L'ion ferreux a été dosé colorimétriquement au moyen de l'orthophénanthroline en milieu tampon acétique de pH 4. La présence de l'hexacyanoferrate(II) a été révélée par l'existence d'un point d'inflexion dans le spectre vers 320 nm; il semble que le tétracyanoferrate(II) absorbe lui aussi dans ce même domaine. Le cyanure a été reconnu à son odeur.

La réaction primaire de photolyse doit libérer un ion cyané avec formation simultanée d'ion tétracyanoferrate :



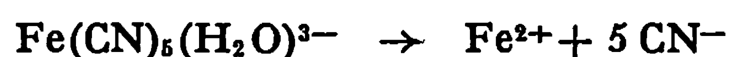
$$Fe(CN)_5(H_2O)^{3-} \rightarrow CN^- + Fe(CN)_4(H_2O)_2^{2-}.$$

On doit envisager une réaction de recombinaison des ions cyanés et pentacyanés, avec production d'ion hexacyané, de sorte qu'on aurait pour réaction globale :



$$2\,Fe(CN)_5(H_2O)^{3-} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_4(H_2O)_2^{2-}.$$

Les ions ferreux doivent être issus de la décomposition du tétracyanoferrate, de sorte qu'on aurait au total :



$$Fe(CN)_5(H_2O)^{3-} \rightarrow Fe^{2+} + 5\,CN^-$$

ou, compte tenu de la réaction de recombinaison :



$$6\,Fe(CN)_5(H_2O)^{3-} \rightarrow Fe^{2+} + 5\,Fe(CN)_6^{4-}.$$

Des bilans ont pu être dressés. La proportion de complexe tétracyané demeure approximativement constante, au degré de précision des dosages près; pour des durées d'irradiation comprises entre 10 et 120 mn; au-delà elle tend à diminuer. De même, la proportion de sel ferreux reste sensiblement constante. Il a été trouvé, en moyenne, pour 100 moles de pentacyanoferrate disparu, 16 moles de tétracyanoferrate et 13 d'ion ferreux. On peut penser que, par recombinaison des ions cyanés, il y aurait eu production de 71 moles d'hexacyanoferrate et qu'il resterait 10 moles d'ions cyanés libres, correspondant à 2 % du pentacyanoferrate disparu.

2. Photolyse des solutions enrichies en complexe binucléaire. — Les expériences ont porté sur des solutions $1{,}92.10^{-1}$ M renfermant environ 85 % de complexe binucléaire. Après 24 h d'irradiation, le titre global a diminué de $0{,}090.10^{-1}$ M (soit $0{,}375.10^{-3}$ M par heure), et approximativement du double après 48 h. La concentration du complexe uninucléaire demeura sensiblement constante, tout comme pour les solutions témoins conservées dans l'obscurité, ce qui peut être relié au fait que les deux constituants étaient en équilibre. Il faut noter que, si les solutions sont demeurées inchangées dans l'obscurité après 24 h, une légère altération s'observait après 48 h.

Ainsi la photodécomposition est nettement plus lente que dans le cas précédent. Si l'on tient compte des résultats trouvés en 1 pour le complexe uninucléaire et des valeurs relatives des coefficients d'extinction des deux complexes, on constate qu'il reste place pour une photolyse du complexe binucléaire, si l'on exclut toute possibilité de transfert d'énergie entre le complexe binucléaire excité et le complexe uninucléaire. On calculerait ainsi, pour la photolyse du complexe binucléaire, un rendement quantique de l'ordre de 0,07, si on le rapportait à une unité pentacyanée, soit 0,035 pour une molécule binucléaire.

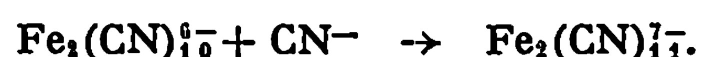
On décèle, ici encore, des ions ferreux, ainsi que du tétracyanoferrate par la réaction du nitrosobenzène; mais, cette fois, pour doser le tétracyanoferrate, il faut attendre 24 h après l'addition de la solution alcoolique de nitrosobenzène. Pour 100 moles d'unités pentacyanées disparues, il a été trouvé 11 moles d'ions ferreux et 27 moles, donc davantage, de tétracyanoferrate.

La réaction primaire de photolyse doit libérer un ion cyané, conformément à l'équation de réaction



$$Fe_2(CN)_{10}^{6-} \rightarrow CN^- + Fe_2(CN)_9^{5-}.$$

On doit envisager, ici encore, une réaction de recombinaison des ions cyanés, soit :



$$Fe_2(CN)_{10}^{6-} + CN^- \rightarrow Fe_2(CN)_{11}^{7-}.$$

Cet ion $Fe_2(CN)_{11}^{7-}$ peut n'être autre que l'ion μ-cyano-décacyano-diferrate(II), dont l'existence a été précédemment reconnue ([10]), susceptible de se dissocier en hexacyanoferrate et pentacyanoferrate, conformément à la réaction d'équilibre



$$Fe_2(CN)_{11}^{7-} + H_2O \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_5(H_2O)^{3-}.$$

De même, l'ion binucléaire $Fe_2(CN)_9^{5-}$ ou $Fe_2(CN)_9(H_2O)^{5-}$ doit être susceptible de se dissocier en pentacyanoferrate et tétracyanoferrate, conformément à la réaction d'équilibre :



$$Fe_2(CN)_9(H_2O)^{5-} + 2\,H_2O \rightleftharpoons Fe(CN)_5(H_2O)^{3-} + Fe(CN)_4(H_2O)_2^{2-}.$$

La présence de ce nouveau complexe binucléaire apparaît de nature à justifier la plus lente réaction du nitrosobenzène pour donner du dinitrosobenzène-tétracyanoferrate(II), comme aussi la plus forte production relative de complexe tétracyané lors de la photolyse du di-μ-cyano-octacyanodiferrate(II) ([11]).

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) S. Asperger, I. Murati et D. Pavlović, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 730.
(2) K. A. Hofmann, *Liebigs Ann.*, 312, 1900, p. 1.
(3) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 341.
(4) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 281.
(5) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4281.
(6) J. Legros, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 911.
(7) C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, A, 220, 1953, p. 104.
(8) G. Emschwiller et J. Legros, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1491 et 261, 1965, p. 1535.
(9) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1115.
(10) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 692.
(11) Ce travail a été effectué avec la collaboration expérimentale et technique de Mme Claude Friedrich.

(Laboratoire de Chimie physique,
École supérieure de Physique
et de Chimie,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.)

OXYDATION PHOTOCHIMIQUE. — *Obtention d'un endoperoxyde précurseur de la coupure d'une double liaison.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Basselier** et **Jean-Pierre Le Roux**, présentée par M. Henri Normant.

Par photooxydation sensibilisée, le méthylènedihydrofuranne 3 fixe une molécule d'oxygène et conduit à un composé peroxydique isolable. Ce composé qui se décompose thermiquement en la lactone 5 et en benzophénone avec luminescence peut être considéré comme un peroxyde de type 1-2.

Il est connu [(1), (2), (3)] que l'action de l'oxygène excité sur une oléfine peut se traduire par la coupure de la double liaison en deux motifs carbonylés. Dans quelques cas (3) ont été mis en évidence à basse température des intermédiaires peroxydiques. On peut hésiter pour ces composés [(1), (3)] entre les structures perépoxyde *a*, dioxétanne *b* ou des formes polymères (*figure*).

Au cours d'expériences de photooxydation en série méthylènedihydro-2.5 furannique, nous avons eu l'occasion d'isoler un composé relativement stable, présentant les caractéristiques attendues pour un tel intermédiaire et que nous avons représenté, de manière non exclusive, par la structure dioxétannique 4.

C'est ainsi que par photooxydation sensibilisée (bleu de méthylène), à basse température (200°K), en solution dans l'acétone ou dans le mélange éther-méthanol, le méthylènefuranne 3 fixe une molécule d'oxygène et conduit (80 %) à un composé cristallisé incolore 4 $F_{inst.\ (déc.)}$ 160°C.

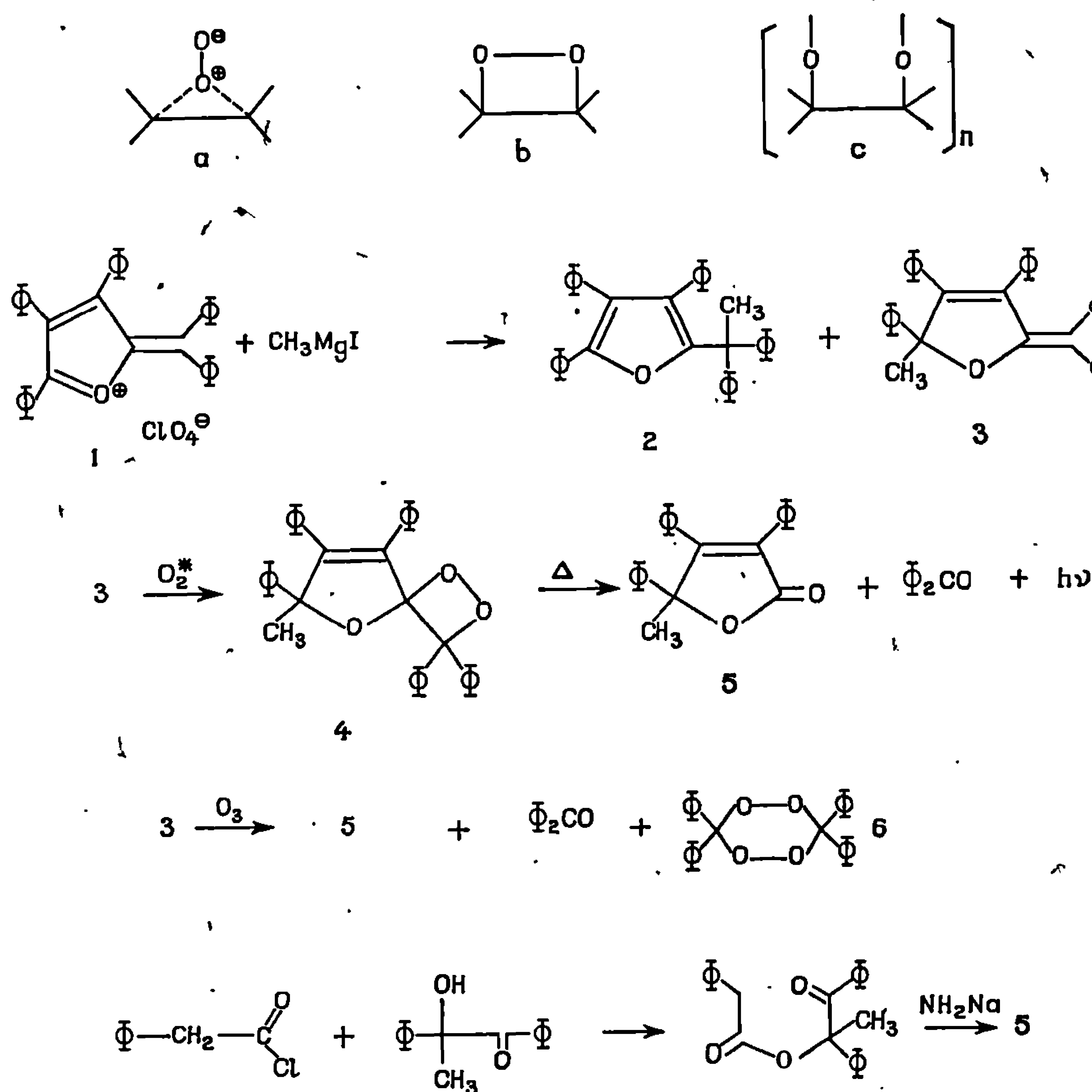
(Analyse : $C_{36}H_{28}O_3$, calculé %, C 85,01; H 5,55; trouvé %, C 85,04 et 84,74; H 5,66 et 5,60.)

Ce composé libère l'iode d'une solution acétique d'iodure de potassium. Son spectre infrarouge (KBr) ne comporte aucune bande attribuable à des fonctions hydroxyle ou carbonyle. Son absorption ultraviolette (λ_{max} 250 nm, $\log \varepsilon = 4,11$) est en accord avec la présence d'un motif *cis*-stilbénique.

Par ailleurs, la cryométrie dans le benzène lui confère une masse moléculaire de 470 plaidant en faveur d'une forme monomère (calculé, M = 508).

Enfin, ce peroxyde, relativement stable à température ordinaire à l'état cristallin, se décompose par chauffage à la fusion ou au reflux du xylène en la lactone 5 (84 %) et en benzophénone (86 %) avec émission de lumière bleu pâle.

Il a déjà été signalé [(3), (4)] que la luminescence accompagnant la coupure sous l'action de la chaleur des peroxydes 1-2 pourrait être attribuée à la désactivation d'une espèce carbonylée produite dans un état excité.



Aussi avons-nous tenté d'analyser la lumière produite lors de la décomposition du peroxyde 4 au reflux du xylène. Cependant, la faible intensité et l'irrégularité de l'émission lumineuse n'ont pas permis d'en obtenir un enregistrement satisfaisant. Néanmoins, nous avons observé que l'addition de diphénylisobenzofuranne à la solution chaude du peroxyde 4 dans le xylène, provoque l'émission d'une lumière bleu-vert intense qui a pu être enregistrée et identifiée à la fluorescence de l'isobenzofuranne. Cette observation amène à penser que la décomposition thermique du peroxyde 4 donne lieu, pour partie du moins, à la formation d'une espèce excitée à l'état singulet. Par ailleurs, lorsque la décomposition du peroxyde 4 est effectuée au reflux de l'isopropanol, ne se forme que le

mélange équimoléculaire de la lactone 5 et de la benzophénone. L'absence de la formation de benzopinacol lors de cette réaction semble exclure une contribution de l'émission de phosphorescence de la benzophénone à la luminescence du peroxyde 4. Elle n'exclut cependant pas l'hypothèse de l'apparition à un instant donné de benzophénone à l'état triplet transférant son énergie à l'un des composés présents.

Des observations récentes ont montré que la présence sur une liaison éthylénique de groupements donneurs d'électrons favorise l'attaque par l'oxygène singulet [(2), (5), (6)].

La facile photooxydation du composé 3 pouvait paraître étonnante, les éthers d'énol apparaissant peu réactifs pour cette réaction (5). Elle pourrait s'interpréter par un rôle donneur accru de l'oxygène du fait, d'une part d'une possibilité de délocalisation de la charge positive sur le cycle pentagonal, d'autre part de la tension de ce cycle très substitué.

Nous essayons actuellement de vérifier ces hypothèses en étudiant la photooxydation de dérivés méthylènefuranniques, méthylènepyranniques et de leurs correspondants azotés.

Préparation et structure des composés nouveaux. — L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le perchlorate de pentaphényloxoniafulvène 1 (7) conduit après hydrolyse au furanne 2 (29 %) et au méthylènedihydrofuranne 3 (51 %). Ces composés étaient nouveaux. La structure du furanne 2, $C_{36}H_{28}O$, F_{inst} 180°C a été établie par l'examen de ses propriétés spectroscopiques [infrarouge (KBr) : absence de vibrations dans la région des hydroxyles et des carbonyles; ultraviolet (Et_2O) : λ_{max} 300 nm, $\log \varepsilon = 4{,}26$; R.M.N ($CDCl_3$) : 1 CH_3 (s) à $1{,}9.10^{-6}$ et 25 H aromatiques situés entre 7,5 et $6{,}7.10^{-6}$ et de ses propriétés chimiques qui seront détaillées ultérieurement.

Quant au composé 3, $C_{36}H_{28}O$, F_{inst} 160°C nous lui avons attribué la structure méthylènedihydro-2.5 furannique 3 sur le vu de ses caractéristiques spectroscopiques [absence de fonctions hydroxyle et carbonyle d'après le spectre infrarouge; 1 CH_3 ($\delta = 1{,}95.10^{-6}$) et 25 H aromatiques entre $\delta = 6{,}4$ et $7.7.10^{-6}$ dans le spectre de R.M.N. ($CDCl_3$); spectre ultraviolet : (Et_2O), λ_{max} 345 nm, $\log \varepsilon_{max} = 4{,}24$ et 280 nm (4,09)]. Cette hypothèse est confirmée par l'action de l'ozone sur le dérivé 3 en solution dans le chlorure de méthylène qui conduit à la lactone 5 (92 %) et à un mélange composé de benzophénone (48 %) et du peroxyde 6 (44 %) déjà connu (8).

La lactone 5, F_{inst} 120°C n'était pas connue. Les propriétés spectroscopiques [infrarouge (KBr) ν (C=O) à 1750 cm^{-1}, ν(C=C) à 1640 cm^{-1}; R.M.N. ($CDCl_3$), 1 CH_3(s) à $\delta = 1{,}95.10^{-6}$ pour 15 H aromatiques entre 6,7 et $7{,}7.10^{-6}$] nous ont permis de lui attribuer la structure 5, qui a été

confirmée par une synthèse indépendante (*fig.*), parallèle à celle de la triphényl-2.3.4 crotonolactone déjà connue (7).

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) W. Fenicol, D. R. Kearns et P. Radlick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, n° 27, 1969, p. 7771.
(2) G. Rio et J. Berthelot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3609.
(3) K. R. Kopecky et C. Mumford, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 709.
(4) E. H. White, J. Wiecko et D. F. Roswell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, n° 18, 1969, p. 5194.
(5) C. S. Foote et J. Wei Ping Lin, *Tetrahedron Letters*, n° 29, 1968, p. 3267.
(6) J. E. Huber, *Tetrahedron Letters*, n° 29, 1968, p. 3271.
(7) R. Putter et W. Dilthey, *J. Prakt. Chem.*, 149, 1937, p. 183 et 150, 1937, p. 40.
(8) N. A. Milas, P. Davis et J. T. Nolan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, n° 9, 1955, p. 2536.

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. : Oxydation et Photooxydation, École Supérieure de Physique et Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Apport de la microscopie à balayage à la microfractographie des aciers fragiles au revenu.* Note (*) de MM. **Michel Guttmann** et **Paulo Roberto Krahe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les aciers sensibles à la fragilité de revenu, la caractérisation des états fragile et non fragile par microscopie optique [(1) à (4)] nous avait semblé parfois ambiguë; en effet, les anciens joints austénitiques étaient souvent révélés par attaque chimique dans l'état non fragile; par ailleurs, la « réversibilité » du phénomène avait été peu étudiée.

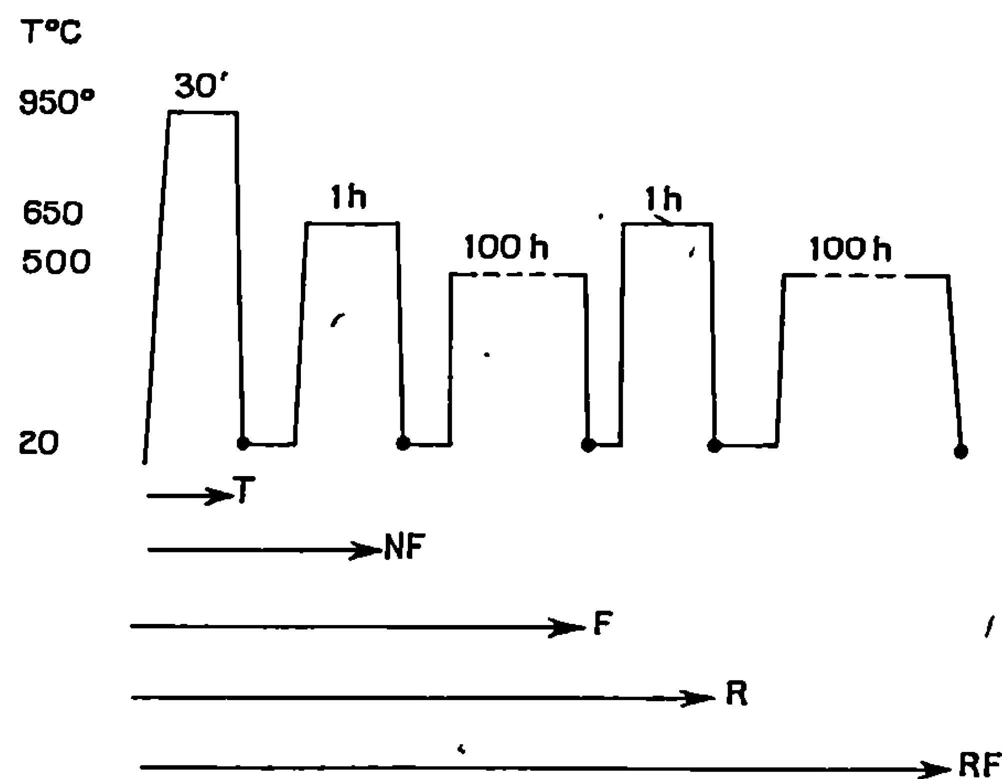


Fig. 1. — Traitements thermiques de référence (les trempes sont faites à l'eau).

Il nous a semblé que la microscopie électronique à balayage permettrait d'éclairer le problème; en effet, les faciès d'attaque, les « sillons » intergranulaires, la répartition des précipités, etc. peuvent être examinés avec précision grâce à la grande profondeur de champ (facilement 100 μ), la grande sensibilité au relief, la gamme étendue des grandissements (de ×20 à ×50 000).

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Microscopie optique.

Fig. 2. — État T (G×500).
Fig. 3. — État NF (G×500).
Fig. 4. — État F (G×500).



Fig. 2.

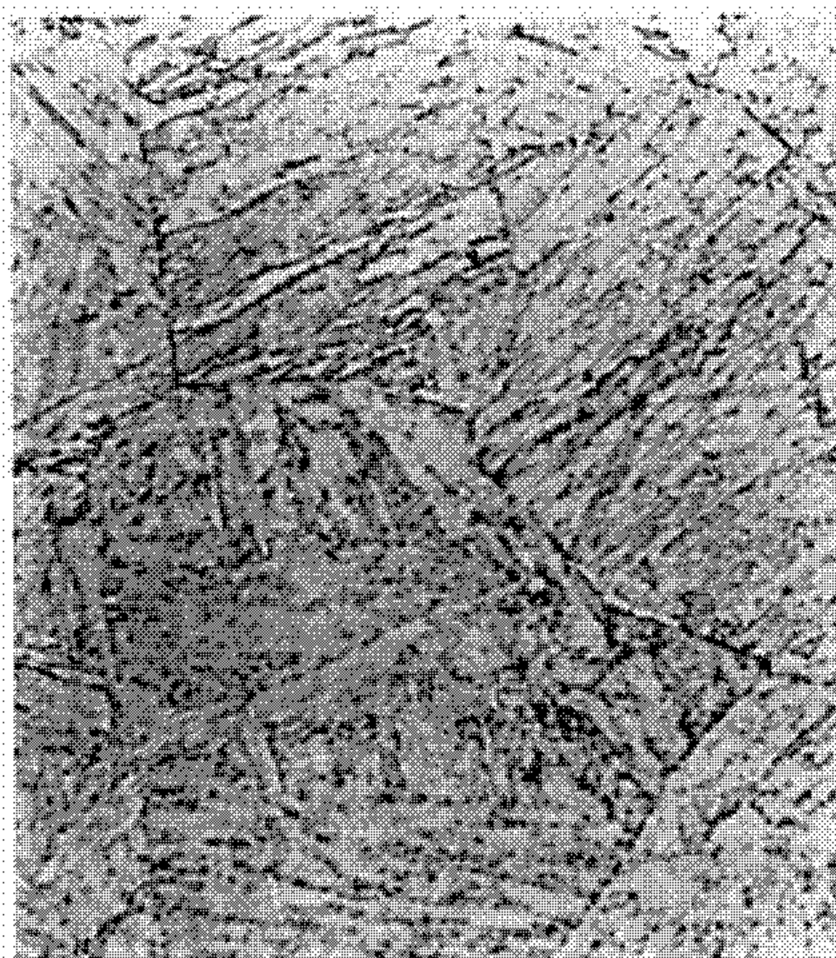


Fig. 3.



Fig. 4.

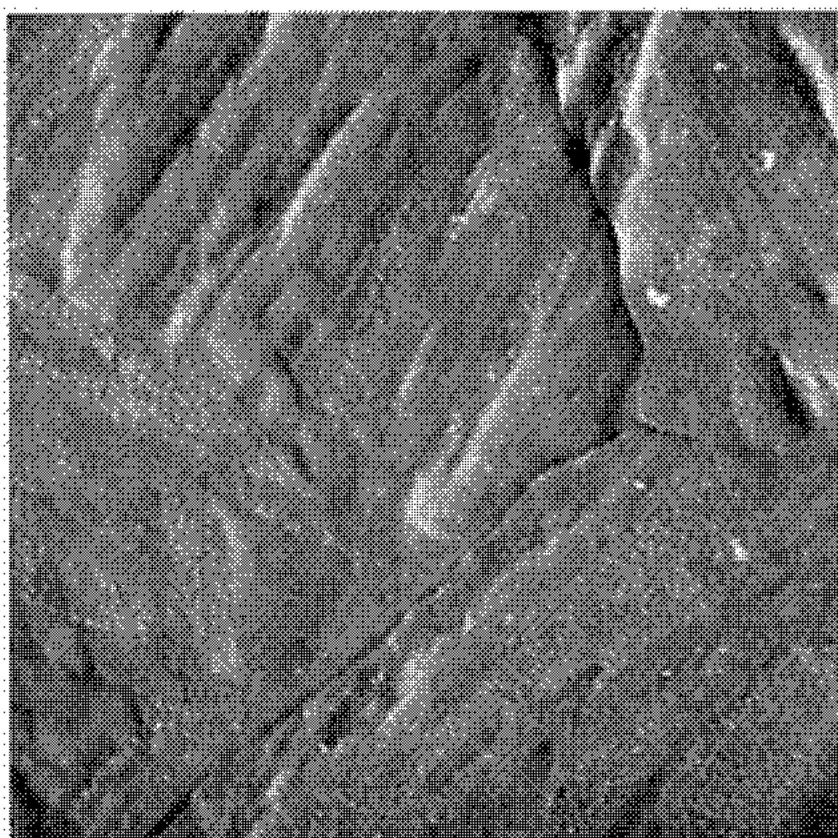


Fig. 5.

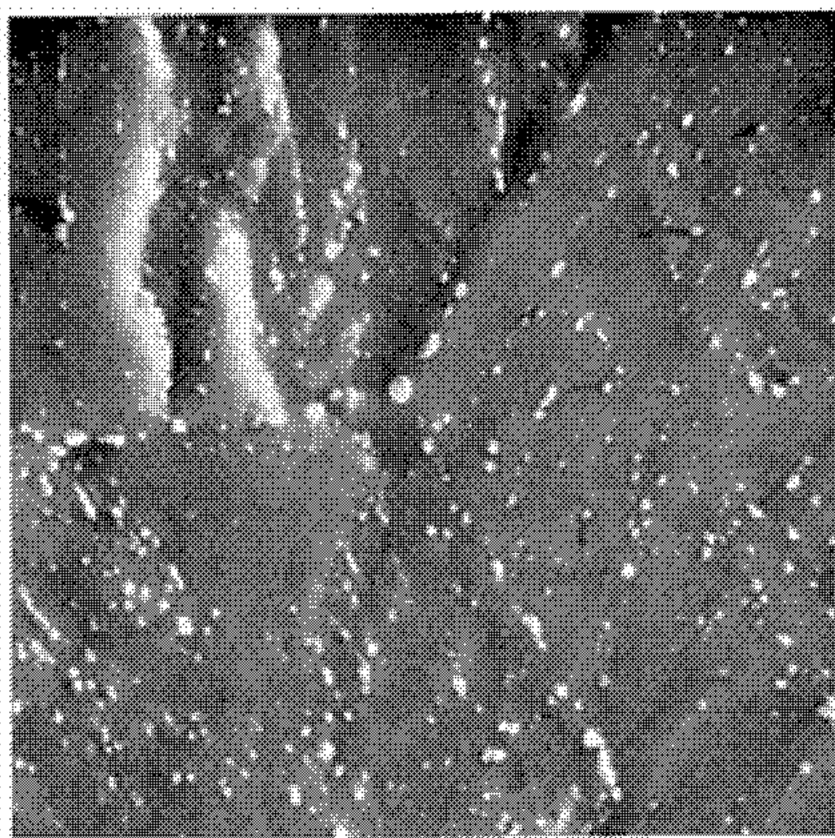


Fig. 6.

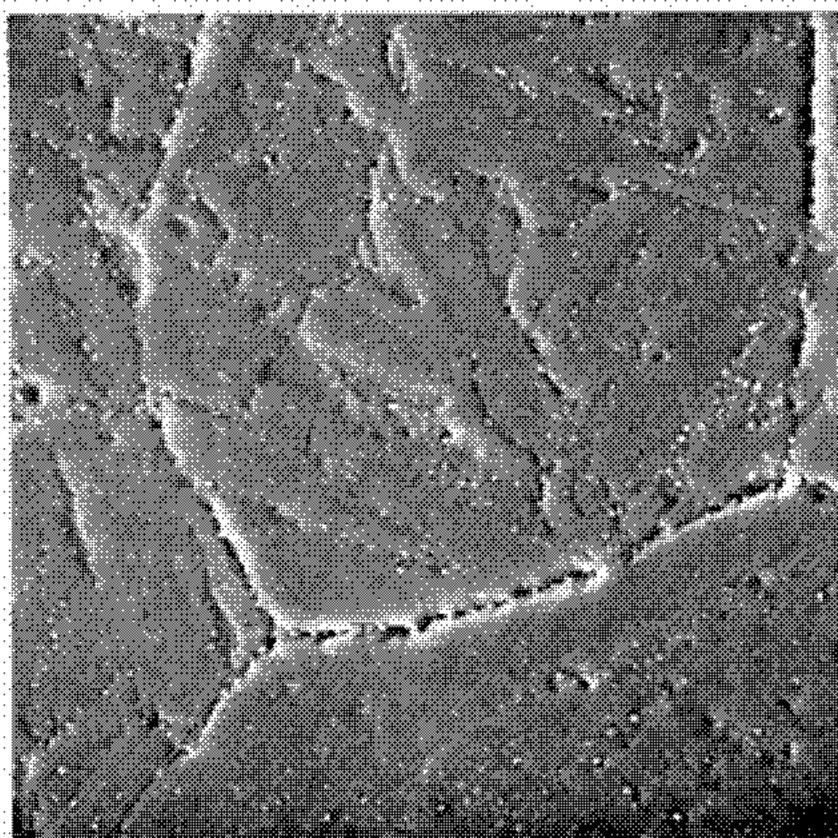


Fig. 7.

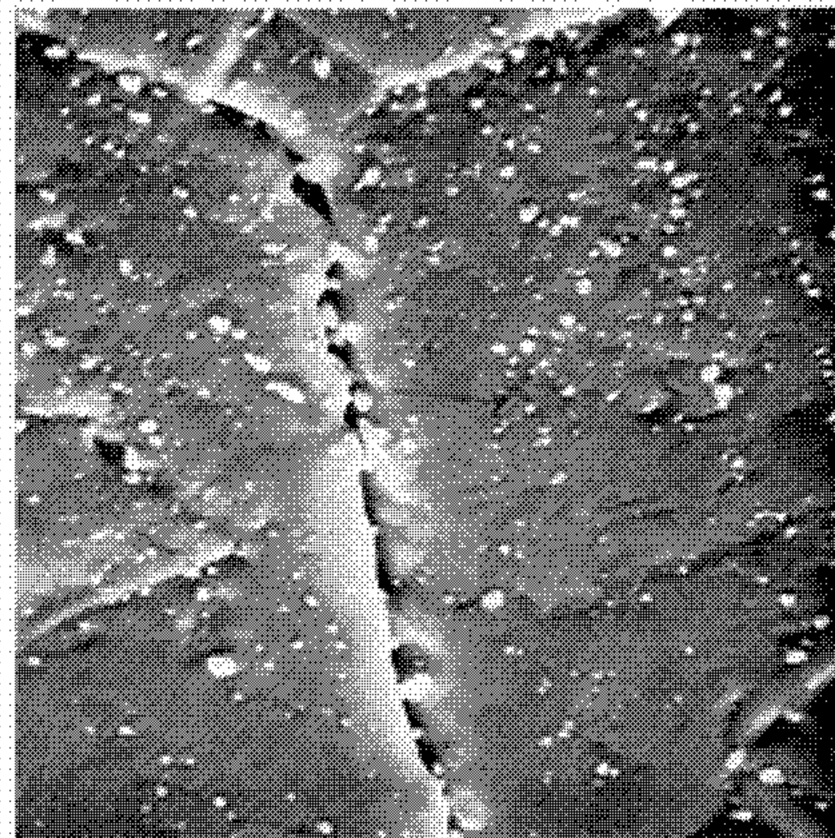


Fig. 8.

Planche II.

Microscopie à balayage.

Fig. 5. — État T (G × 3 500).
Fig. 6. — État NF (G × 3 600).
Fig. 7. — État F (G × 1450).
Fig. 8. — État F (G × 3 500).

Cette dernière propriété, ainsi que la facilité de mise en œuvre rendent la méthode plus intéressante pour le problème envisagé que l'étude de répliques par transmission électronique [([5]), ([6]), ([7])] : l'étude sélective de tout point de la surface est en effet possible à n'importe quel grandissement.

Nous avons comparé les résultats de la méthode optique et de la microscopie à balayage pour différents aciers.

Pour chaque acier, cinq échantillons ayant subi chacun l'un des cinq traitements de la figure 1 sont polis et attaqués ensemble au réactif de Beaujard ([8]). Enfin ils sont observés avec un microscope optique et un microscope à balayage.

a. Pour un alliage assez pur contenant Fe + 0,15 % C + 2 % Mn, + 0,005 % P, ils sont donnés par la comparaison des figures 2, 3, 4 et des figures 5, 6 et 7.

1. L'état trempé T (*fig.* 2 et 5) semble bien présenter aux anciens joints austénitiques une faible attaque qui n'est pas un simple effet d'orientation;

2. Dans l'état fragilisé F les anciens joints γ sont profondément attaqués (*fig.* 7) ainsi que le laissait prévoir la méthode classique (*fig.* 4); les joints ferritiques également quoiqu'à un moindre degré.

3. C'est dans l'état non fragilisé NF que la méthode révèle toute son efficacité; les anciens joints visibles sur la figure 3 ne sont en fait absolument pas attaqués. C'est l'alignement des précipités de cémentite, plus gros et plus nombreux que dans la masse (*fig.* 6) qui les révèle; les joints ferritiques ne sont pas attaqués non plus. Cette différence fondamentale de comportement des joints vis-à-vis de l'attaque fournit le critère métallographique fondamental de distinction entre états fragile et non fragile.

4. Conformément à ce que l'on sait de la « réversibilité » du phénomène, on observe que les états défragilisés R et refragilisés RF sont respectivement identiques aux états NF et F.

b. Dans un acier commercial également susceptible, les résultats précédents restent qualitativement valables.

c. La méthode nous a révélé d'autres aspects jusqu'ici inaccessibles aux méthodes classiques :

1° la profondeur de l'attaque dans l'état F, qui lui donne un profil en U plutôt qu'en V (*fig.* 8);

2° La tendance de l'attaque, pour l'alliage pur, à se propager dans le grain suivant certains plans cristallographiques privilégiés que l'on peut situer par rapport à la trace des plans d'accolement $(110)_{\alpha'}$ [12], visualisés sur les clichés par les précipités alignés de cémentite [10] (*fig.* 8).

3° Dans l'acier commercial enfin [10], l'attaque est beaucoup plus profonde pour un temps d'attaque égal, en particulier les joints γ, y sont mieux individualisés. Cette dernière observation suggère le rôle essentiel des impuretés et des éléments d'alliage [10] dans le phénomène de la fragilité au revenu. Par ailleurs, le sillon y présente une largeur à peu près constante et indépendante de l'orientation cristallographique des grains contigus. Cette dernière différence entre les aciers est très significative de l'influence des diverses structures sur les propriétés attachées aux joints de grain, en particulier, la fragilité intergranulaire [[9], [10], [11]].

La microscopie électronique à balayage appliquée à l'étude de la fragilité de revenu des aciers a permis de préciser un critère général de distinction entre états fragile et non fragile, en levant les ambiguïtés inhérentes à la micrographie optique; elle a révélé en outre des caractères spécifiques de l'attaque dans l'état fragile.

(*) Séance du 26 janvier 1970.

(1) JACQUET, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 713.
(2) D. MC LEAN et L. NORTHCOTT, *J. I. S. I.*, 158, 1948, p. 169-177.
(3) J. B. COHEN, A. HURLICH et M. JACOBSON, *Trans. A. S. M.*, 39, 1947, p. 109.
(4) A. PREECE et R. D. CARTER, *J. I. S. I.*, avril 1953, p. 387.
(5) MALOOF, *Trans. A. S. M.*, 44, 1952, p. 264.
(6) B. C. WOODFINE, *Trans. A. S. M.*, 44, 1952, p. 275.
(7) B. C. WOODFINE, *J. I. S. I.*, 173, 1953, p. 229.
(8) S. BECHET et L. BEAUJARD, *Rev. Mét.*, 52, n° 10, 1955, p. 830.
(9) B. C. WOODFINE, *J. I. S. I.*, 173, 1953, p. 240.
(10) P. R. KRAHE et M. GUTTMANN (à paraître).
(11) D. C. BUFFUM et L. D. JAFFE, *Trans. A. I. M. E.*, 197, 1953, p. 1373.
(12) D. SENICOURT, Communication privée.

(*Centre des Matériaux*
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris,
R. N. 7, 91-*Corbeil, Essonne*.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Contribution à l'étude des mécanismes de déformation par fluage de l'alliage léger* A-U 2 GN *forgé et traité.* Note (*) de

MM. **Manuel Roldan**, **Antonin Vial** et **Raymond Sifferlen**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude des mécanismes de déformation par fluage, à faible température et forte contrainte, de l'alliage A-U 2 GN forgé et traité, met en évidence le rôle très important de l'interface matrice/précipité S'. Nous montrons que l'interface est la source principale des dislocations, toutes créées au cours du fluage primaire. De plus, la formation de boucles prismatiques de dislocations interfaciales autour de chaque précipité S' provoque la réaccélération de fluage correspondant au début de la période tertiaire.

Nous avons étudié les mécanismes de déformation par fluage, de l'alliage léger A-U 2 GN, à l'état forgé et traité. La composition de cet alliage industriel est la suivante (pourcentages en poids) : Cu, 2,5; Mg, 1,5; Fe, 1,1; Ni, 1,2; Si, 0,22; Ti, 0,1; Zr, $\leq$ 0,05; Zn, 0,1.

Après un forgeage à chaud, il subit un traitement thermique comportant successivement une mise en solution à 530°C pendant 12 h, une trempe dans l'eau bouillante suivie, sous quelques heures au plus, d'un revenu à 200°C pendant 22 h.

L'étude de la cinétique de précipitation de ce type d'alliage [(1), (2)], a montré que le durcissement est dû à de très fines lattes (rubans) de phase S' (3) de structure orthorhombique et de paramètres :

$$a = 4{,}00\ \text{Å}, \qquad b = 9{,}23\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}14\ \text{Å}.$$

Leur croissance se fait parallèlement aux directions $\langle 100 \rangle_{Al}$, les relations d'orientation étant les suivantes :

$$[100]_{S'} \parallel [100]_{Al}, \qquad [010]_{S'} \parallel [021]_{Al}, \qquad [001]_{S'} \parallel [010]_{Al}.$$

Les précipités sont semi-cohérents : les plans $[100]_{S'}$ et $[100]_{Al}$ se correspondent avec une distorsion élastique $\delta\,[100]_{S'} = -\,0{,}012$, parallèle à l'axe des précipités.

Après traitement thermique, le diamètre moyen de grain est de 100 μ. De plus, la précipitation durcissante a un caractère homogène très marqué. La longueur et espacement des particules S' sont d'environ 2 500 Å [*fig.* 1(*a*)].

Les conditions expérimentales choisies correspondent à la température de 125°C et une contrainte élevée : 33 hb. Cette contrainte est comparable à la limite d'élasticité à 0,2 % du matériau pour la température considérée.

L'étude de l'évolution de la microstructure de l'alliage est faite par microscopie électronique en transmission sur lames minces prélevées dans le

corps d'éprouvettes ayant subi des essais interrompus aux différents stades de fluage, représentés sur la figure 2.

Nous avons déterminé la densité des dislocations de chaque échantillon par la méthode de Ham ([4]), à partir de comptages effectués sur une vingtaine de micrographies électroniques. La loi de variation de la densité de dislocations est reproduite sur la figure 3, où l'on peut constater que la valeur maximale, égale à $1{,}5.10^{10}$ cm^{-2} est atteinte au cours de la période très courte de fluage primaire. En utilisant ce résultat, il est possible

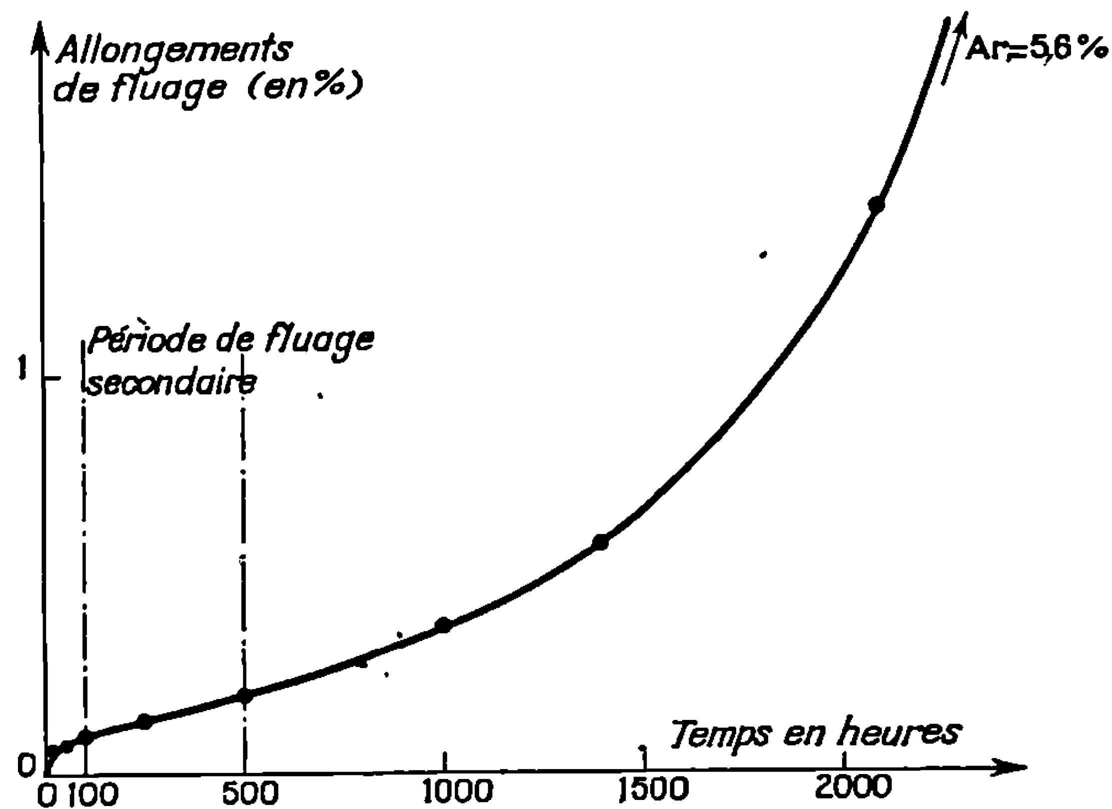


Fig. 2. — Courbe de fluage (125°C, 33 hb)
montrant les durées au bout desquelles les échantillons sont examinés.

d'estimer le parcours moyen des dislocations permettant l'allongement de 0,1 % correspondant au fluage primaire. En effet ([5]) :

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\rho\,|\,b\,|\,a,$$

où : ε, allongement : 10^{-3}; ρ, densité de dislocations : $1{,}5.10^{10}$ cm^{-2}; b, vecteur de Burgers des dislocations : $2{,}8.10^{-8}$ cm.

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Micrographies électroniques en transmission.

(*a*) Distribution des précipités S′ dans la matrice après traitement thermique.
(*b*) Boucles de dislocations d'interface apparaissant au début du stade de fluage tertiaire (125°C, 33 hb; $\Delta L/L = 0{,}37$ %).
(*c*) Mécanismes de formation des boucles de dislocations interfaciales (125°C, 33 hb, $\Delta L/L = 0{,}58$ %).
(*d*) Échappement des dislocations entre les précipités S′ au cours du fluage tertiaire. (125°C, 33 hb, $\Delta L/L = 4$ %).

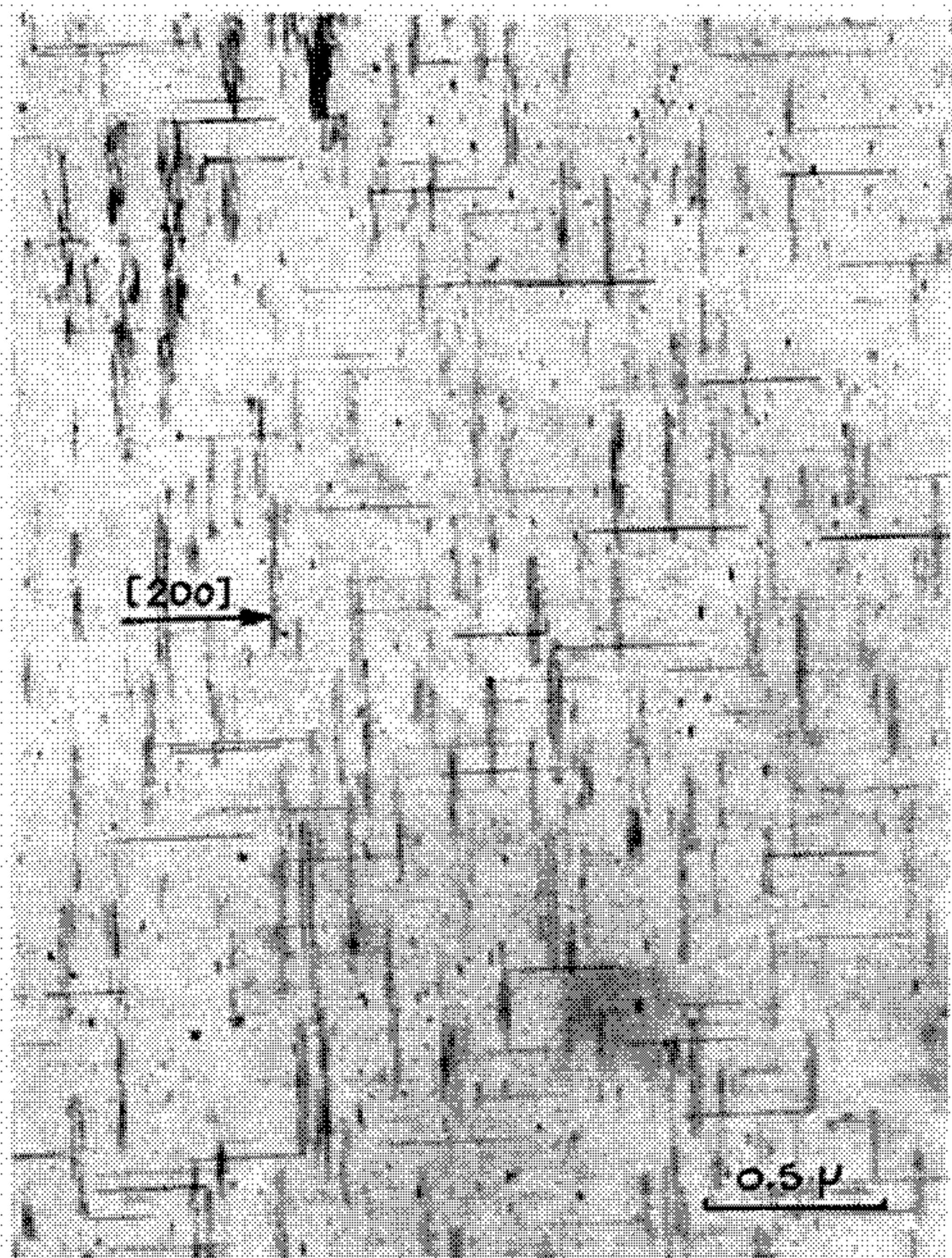


Fig. 1 *a*.

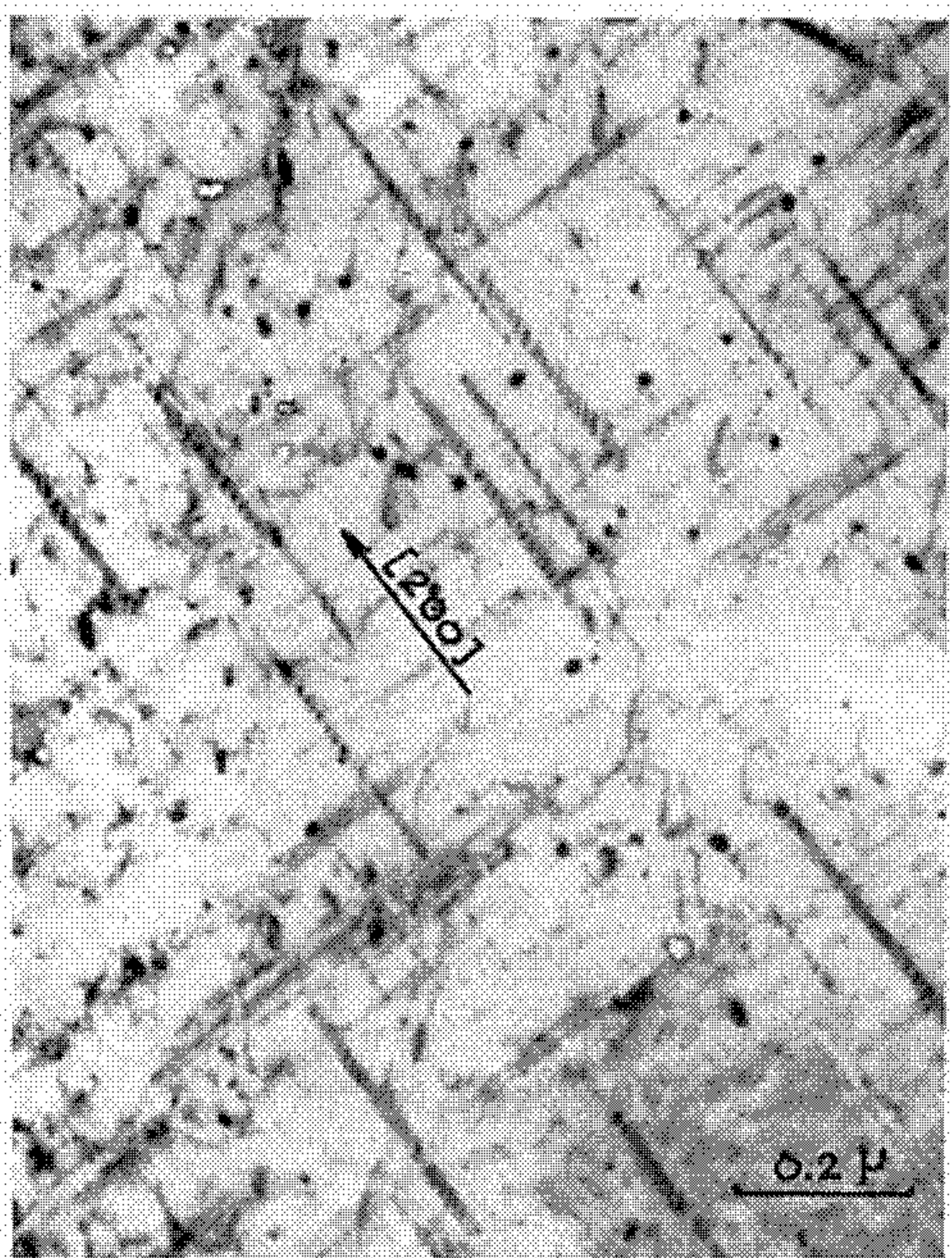


Fig. 1 *b*.

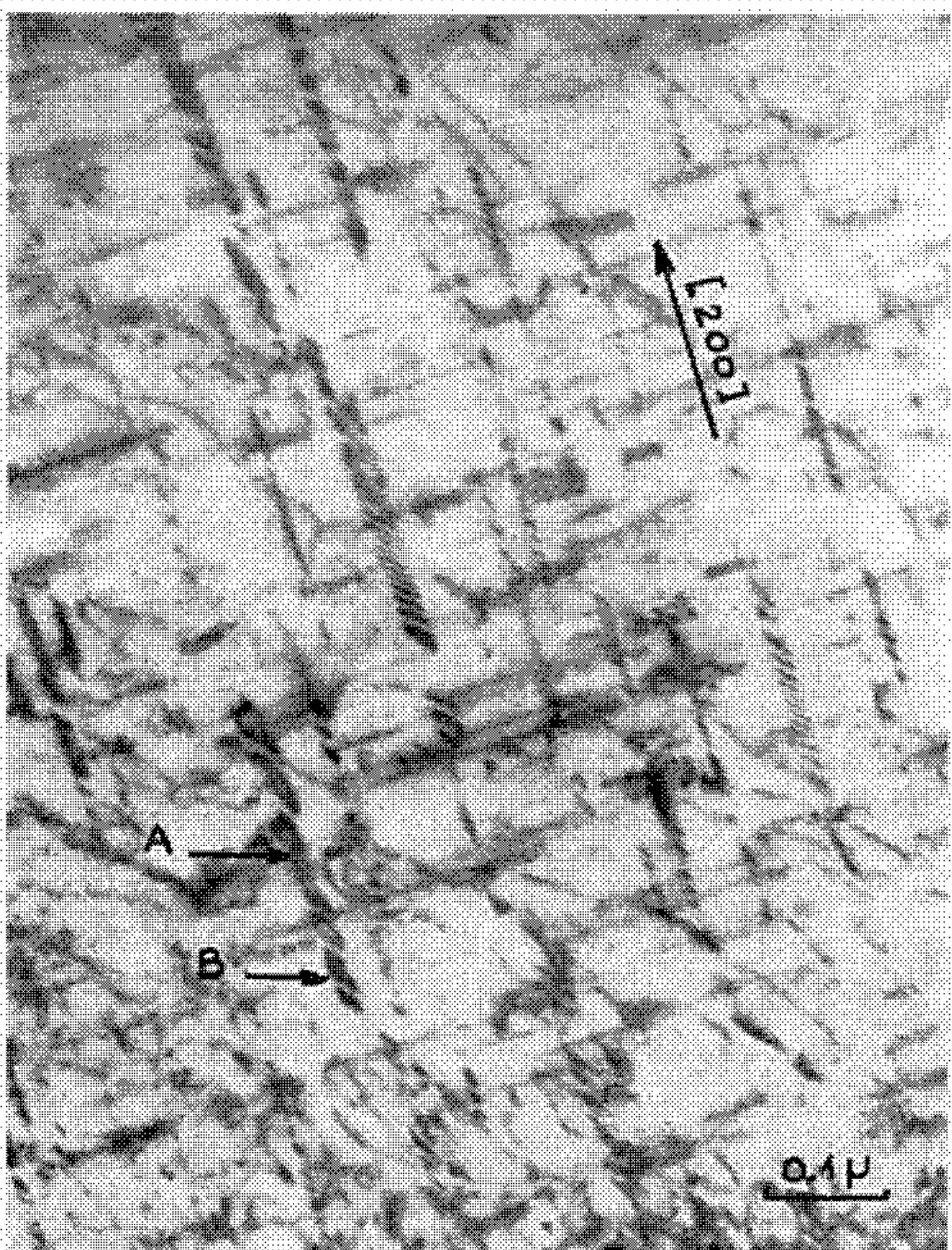


Fig. 1 *c*.

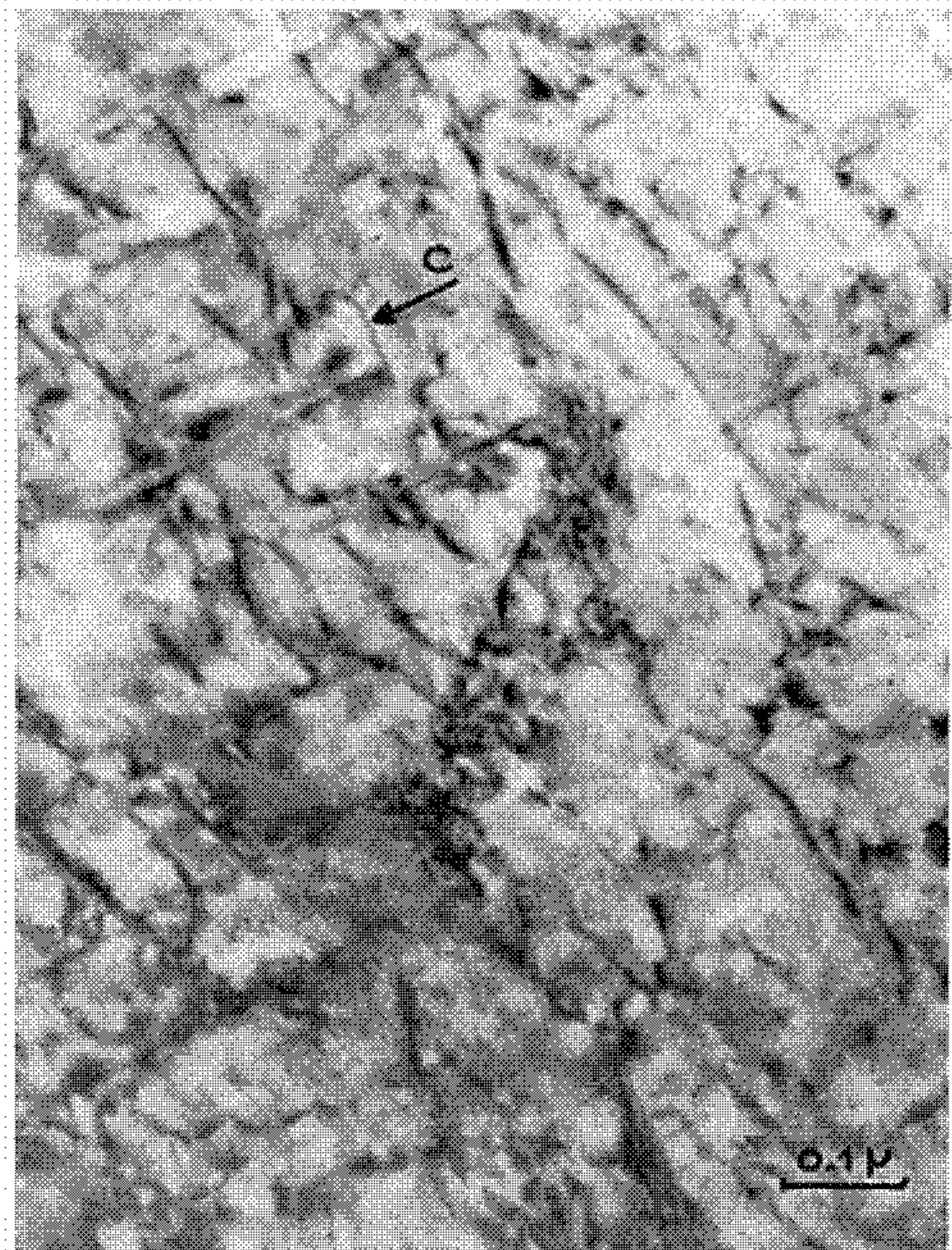


Fig. 1 *d*.

a, proportion d'aire balayée par les dislocations est trouvée égale à 5.10^{-5}. Compte tenu du diamètre moyen des grains de 100 μ, chaque dislocation doit donc se déplacer d'environ 2 200 Å pour que l'éprouvette s'allonge de 0,1 %. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'espacement entre précipités S'. Nous en déduisons que les sources de dislocations sont distribuées dans la matrice à des distances comparables à celles entre précipités. On peut donc émettre l'hypothèse que c'est à l'interface précipité S'/matrice que prennent naissance les dislocations.

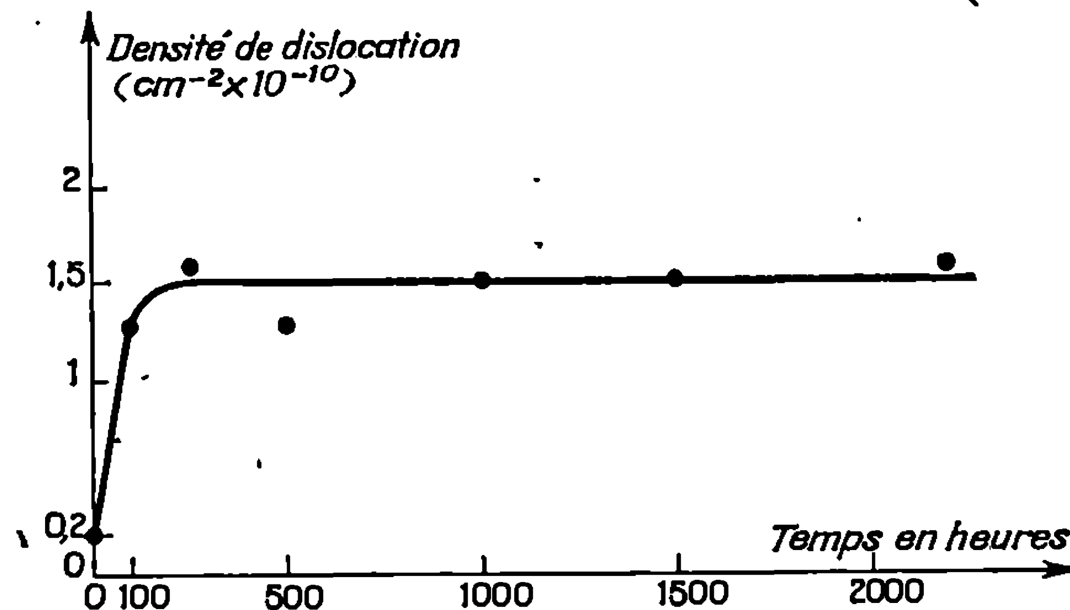


Fig. 3. Évolution de la densité des dislocations aux divers stades de fluage (125°C, 33 hb). Précision des résultats : $\pm$ 0,5.10^{10} cm^{-2}.

Le mécanisme de formation de ces dislocations n'a pu être déterminé dans la présente étude.

Au début du stade tertiaire, des boucles de dislocations d'interface, représentées sur la figure 1 (*b*), se sont crées autour de chaque précipité S'. Ce changement de microstructure n'est apparent que pour des vecteurs de diffraction de type $g = [200]$. L'étude de la perte totale de cohérence de la phase S' par ces boucles prismatiques de vecteur de Burgers $a/2$ [110] a été faite (6). L'accommodation totale dè la distorsion élastique parallèle à l'axe du précipité est obtenue, lorsque l'espacement des boucles, calculé suivant la formule de Brooks (7), est égal à 170 Å. C'est ce qui est observé pour notre alliage, puisque l'espacement moyen entre boucles est de 200 Å.

Les boucles résultent de la montée des dislocations présentes dans la matrice, formant des dipôles aux interfaces matrice/précipités S' (*fig.* 1 *c*, détail A). Par interaction des champs de déformation élastique précipités/dislocations, les dipôles se morcellent en boucles (*fig.* 1 *c*, détail B). La montée ultérieure de ces boucles permet d'atteindre la configuration d'équilibre. En conséquence, le mécanisme de déformation qui entraîne la réaccélération de fluage correspondant au début de la période tertiaire, est la montée des dislocations aux interfaces matrice/précipités S' semi-cohérents. La perte totale de cohérence de la phase S' adoucit l'alliage,

toutes choses égales par ailleurs, par annulation de l'interaction élastique entre champs de déformation des précipités et des dislocations. La déformation, se produisant lors du fluage tertiaire est provoquée par l'échappement des dislocations, visible sur la figure 1 (*d*) détail C, entre les particules non cisaillées.

En résumé, au cours du fluage à faible température et forte contrainte de l'alliage A-U 2 GN forgé et traité, l'interface précipité S'/matrice est la source principale des dislocations. De plus, la création de boucles prismatiques de dislocations d'interface provoque la réaccélération du fluage.

Cette étude a été faite sous contrat CEA-Centre de Pierrelatte.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) H. Perlitz et A. Westgren, *Arkiv. Kemi. Miner. Geol.*, 16 B, n° 13, 1943, p. 1.
(2) R. N. Wilson et P. G. Partridge, *Act. Met.*, 13, 1965, p. 1321.
(3) *Nota* : La phase S d'équilibre correspond à la formule Al_2CuMg.
(4) R. K. Kam, *Phil. Mag.*, 67, 1961, p. 1183.
(5) A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Clarendon Press, 1963.
(6) G. C. Weatherly et R. B. Nicholson, *Phil. Mag.*, 17, n° 148, 1968, p. 801.
(7) H. Brooks, *Metal Interfaces* (S. S. M.), 1952, p. 20.

(*Laboratoire de Métallurgie A.L.C.A.T.E.L.*,
B. P. n° 4,
38-*Veurey-Voroize, Isère*.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Caractéristiques d'échantillons fractionnés de polyacrylate d'éthyl-2-hexyle*. Note (*) de M. **Thierry Lucas**, présentée par M. Georges Champetier.

Les masses moléculaires d'échantillons fractionnés de polyacrylate d'éthyle-2-hexyle ont été déterminées par osmométrie dans le toluène à 37°; il est possible de calculer le second coefficient du viriel A_2. La chromatographie de perméation sur gel permet de déterminer en particulier l'indice de polymolécularité pour chaque échantillon et les valeurs du rayon de giration des polymères en solution ont été évaluées.

Poursuivant notre travail de caractérisation des polyacrylates, nous avons réalisé la polymérisation radicalaire de l'acrylate d'éthyl-2-hexyle selon la méthode décrite dans une Note précédente [1]. Le temps de polymérisation a cependant été doublé et le récipient lentement refroidi. Après élimination du monomère, le polymère brut a été fractionné [1] au moyen de mélanges de benzène et de méthanol. Quatorze fractions sont ainsi obtenues.

Après extraction du solvant, on a choisi quatre fractions réparties dans l'intervalle accessible à la détermination osmométrique de la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$. La masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M}_p$ a été calculée par étalonnage à partir des chromatogrammes obtenus par perméation de gel de solutions de toute la série d'échantillons dans le tétrahydrofuranne. On a aussi calculé la masse moléculaire moyenne viscosimétrique $\overline{M}_v$ correspondant à des mesures dans les conditions de Flory, c'est-à-dire en prenant $a = 0,5$ dans la relation

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum (N_i M_i)^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}}.$$

Le tableau réunit ces données relatives aux quatre échantillons. Les valeurs du second coefficient du viriel A_2 pour ce polymère en solution dans le toluène à 37° y figurent également. Un graphique bilogarithmique donnant les valeurs de A_2 en fonction de $\overline{M}_n$ suggère l'expression

$$A_2 = 0,0045 . \overline{M}_n^{0,25} \quad (\text{mole.cm}^3.\text{g}^{-2}).$$

Des mesures effectives de viscosité de ces fractions en solution dans la butanone à 25° ont donné leurs viscosités intrinsèques.

Le report des valeurs obtenues sur un papier bilogarithmique, en fonction des masses moléculaires moyennes en nombre fournit quatre rectangles qui sont traversés par la droite d'équation

$$[\eta] = 20,4 . 10^{-3} \overline{M}_n^{0,6} \quad (\text{cm}^3.\text{g}^{-1}).$$

Pour obtenir les dimensions non perturbées du polymère en solution, on peut utiliser la méthode de Kurata et Stockmayer [2], à l'aide du graphique

$$\frac{[\eta]^{\frac{2}{3}}}{\overline{M}^{\frac{1}{3}}} = f\left[\frac{g(\alpha_\eta)\,\overline{M}^{\frac{2}{3}}}{[\eta]^{\frac{1}{3}}}\right].$$

Bien que cette méthode donne un résultat très imprécis dans le cas présent, on peut cependant proposer :

$$K = 58.10^{-3} \quad \left(\text{cm}^3.\text{g}^{-\frac{3}{2}}\right).$$

Cette valeur est à comparer à celles trouvées par Trossarelli et Saini pour le polyacrylate de méthyle ($K = 81.10^{-3}\,\text{cm}^3.\text{g}^{-3/2}$) [9] et par nous-même [1] pour le polyacrylate de *n*-butyle ($K = 67.10^{-3}\,\text{cm}^3.\text{g}^{-3/2}$).

On déduit de K les valeurs de la viscosité intrinsèque correspondant aux conditions de Flory. Le tableau montre qu'elles sont très proches des valeurs mesurées :

$$[\eta]_\theta = 58,6.10^{-3}\,\overline{M}_\nu^{0,5} \quad (\text{cm}^3.\text{g}^{-1}).$$

La relation de Flory et Fox [8] :

$$K = \Phi_0\left(\frac{L_0^2}{\overline{M}_\nu}\right)^{\frac{3}{2}},$$

dans laquelle $\Phi_0 = 2,87.10^{21}$, donne la distance quadratique moyenne entre les extrémités de chaque chaîne dans les conditions idéales. Pour tenir compte de la polymolécularité de chaque échantillon, il est nécessaire d'introduire une correction [2]. La constante K s'écrit alors :

$$K = \frac{\Phi_0}{q_n}\left(\frac{\overline{L_0^2}}{\overline{M}_\nu}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

En prenant pour q_n une valeur moyenne, on obtient

$$(\overline{L_0^2})^{\frac{1}{2}} = 0,62.10^{-8}\,\overline{M}_\nu^{\frac{1}{2}} \quad (\text{cm}).$$

Le tableau donne, pour chaque échantillon, cette valeur, ainsi que le rayon de giration dans les conditions de Flory, d'après la relation :

$$[(\overline{R_g^2})_0]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{L_0^2}{6}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,25.10^{-8}\,\overline{M}_\nu^{\frac{1}{2}} \quad (\text{cm}).$$

D'une manière générale, les chaînes à rotation libre du type vinylique [4] ont une distance quadratique moyenne $\overline{l_0^2}$ qui dépend de la masse M_0 du motif élémentaire selon la relation

$$\left(\frac{\overline{l_0^2}}{\overline{M}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3,08.10^{-8}}{M_0^{\frac{1}{2}}} \quad \left(\text{cm}.\text{g}^{-\frac{1}{2}}\right).$$

TABLEAU.

Caractéristiques d'échantillons de polyacrylate d'éthyl-2-hexyle.

Échantillon n°	$\overline{M}_n$.	$\overline{M}_v$.	$\overline{M}_p$.	$\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n}$.	$A_2.10^4$ (*).	$[\eta]$ (**).	$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta}\right)^{\frac{1}{3}}$.	$[\eta]_\theta$ (**).	$(\overline{L}_0^2)^{\frac{1}{2}}$ (Å).	$[(\overline{R}_g^2)_\theta]^{\frac{1}{2}}$ (Å).
5..........	600 000	900 000	1 470 000	2,54	1,6	0,581	1,02	0,55	483	196
8..........	300 000	380 000	576 000	1,85	2	0,377	1,02	0,36	343	140
10..........	170 000	218 000	237 000	1,44	2,3	0,292	1,03	0,27	256	104
13..........	72 000	89 000	93 000	1,29	2,5	0,167	1	0,17	168	68

(*) en $mole.cm^3.g^{-2}$; (**) en $dl.g^{-1}$.

La masse élémentaire du polyacrylate d'éthyl-2-hexyle étant de 184, le facteur de structure σ obtenu est en moyenne de $2,73 \pm 0,2$. Cette valeur, supérieure à celles trouvées par nous-même [1] pour le polyacrylate de n-butyle ($\sigma = 2,3$) et par Sumitomo et Hachihama [4] pour le polyacrylate d'éthyle ($\sigma = 2,34$) montre que l'évolution de σ avec l'encombrement stérique du radical alcoyle latéral est du même type que celle trouvée par Chinai et coll. [(5) à (8)] pour les polyméthacrylates. On observe que σ passe par un minimum pour le polyacrylate de butyle [2].

(*) Séance du 6 avril 1970.

(1) TH. LUCAS, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2003.
(2) KURATA et W. H. STOCKMAYER, *Advances in Polymer Science*, 1963, p. 196.
(3) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953, chap. XIV.
(4) H. SUMITOMO et Y. HACHIHAMA, *Kobunshi Kagaku* (*Chem. High Polym.*, Tokyo), 12, 1955, p. 479.
(5) S. N. CHINAI, A. L. RESNICK et H. T. LEE, *J. Polymer Sci.*, 33, 1958, p. 471.
(6) S. N. CHINAI et R. J. SAMUELS, *J. Polymer Sci.*, 19, 1956, p. 463.
(7) S. N. CHINAI, *J. Polymer Sci.*, 25, 1957, p. 413.
(8) S. N. CHINAI et R. J. VALLES, *J. Polymer Sci.*, 39, 1969, p. 363.
(9) L. TROSSARELLI et G. SAINI, *Atti. Accad. Sci. Torino Classe Sci. Fis. Mat. Nali.*, 90, 1955-1956, p. 419.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée, C. N. R. S.,*
2 à 8, *rue Henri-Dunant*, 94-*Thiais*,
Val-de-Marne.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la température sur la structure et les paramètres géométriques des copolymères séquencés polystyrène/polyvinylpyridine.* Note (*) de MM. **Paul Grosius, Yves Gallot** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude par diffraction des rayons X de la stabilité en fonction de la température des phases mésomorphes observées avec les copolymères séquencés polystyrène/polyvinylpyridine. En particulier, l'influence de la température sur la valeur des paramètres structuraux est pratiquement nulle.

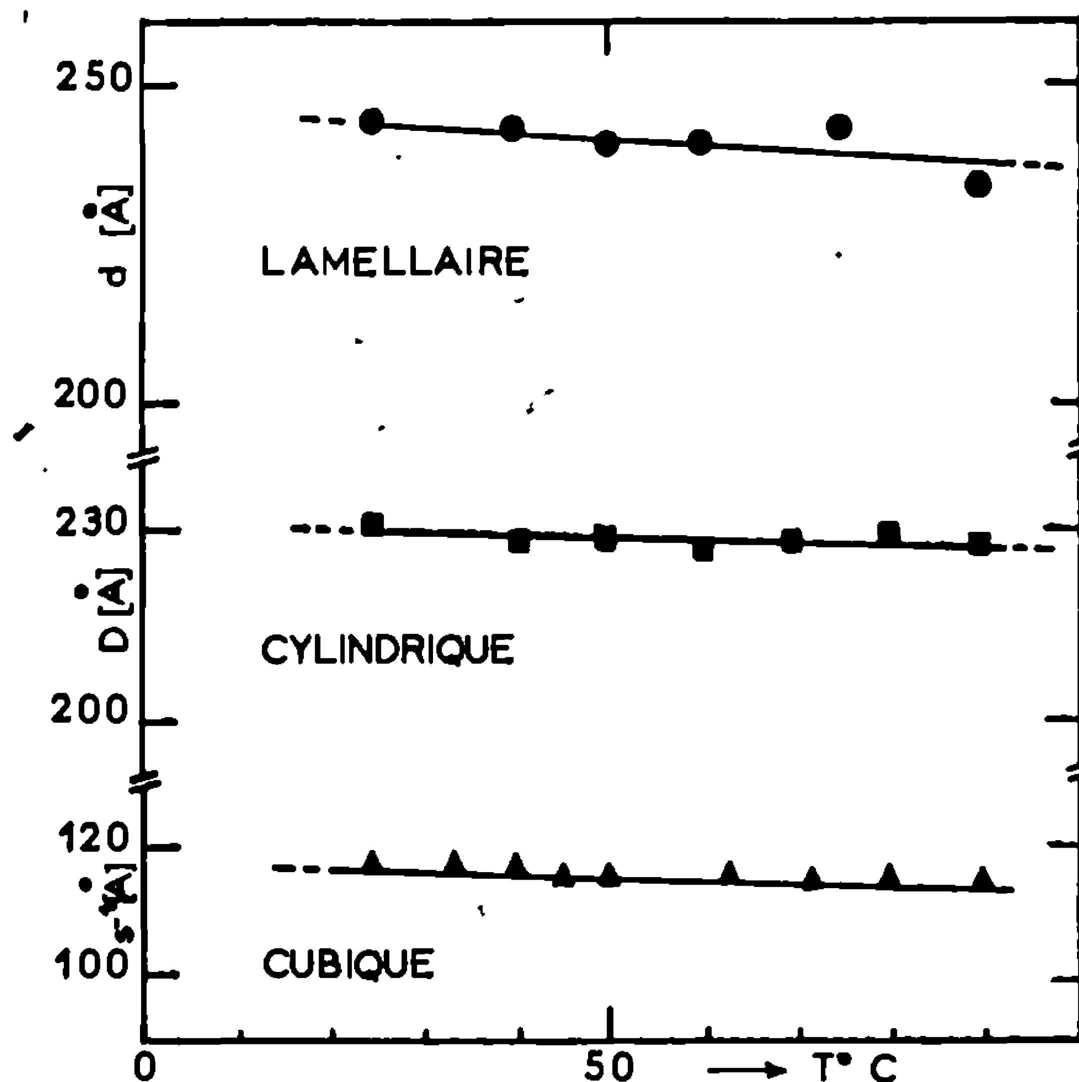
A la suite des travaux que nous avons effectués récemment [(1), (2), (3)] sur les structures mésomorphes que présentent en milieu concentré les copolymères séquencés polystyrène/polyvinyl-2 pyridine et polystyrène/polyvinyl-4 pyridine, il nous a semblé intéressant d'examiner l'influence de la température sur la stabilité des phases observées et sur les paramètres géométriques qui les caractérisent. Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé la diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg et la microscopie en lumière polarisée. Signalons tout de suite que nous n'avons pas effectué une étude systématique du comportement des gels mésomorphes à l'égard de la température, mais que nous nous sommes contentés d'examiner uniquement quelques échantillons possédant les trois types de structure : à feuillets, à cylindres et à sphères, que nous avons décrits précédemment. Dans la présente Note, nous exposerons brièvement les résultats que nous avons obtenus.

Nous avons tout d'abord considéré le cas d'un copolymère polystyrène/polyvinyl-2 pyridine (GP 7 F_2 : M_{PS} = 18 500; M_{PV2P} = 21 500) et d'un copolymère polystyrène/polyvinyl-4 pyridine (GP 13 C_2 : M_{PS} = 9 500; M_{PV4P} = 8 000) qui, mis en présence respectivement d'octanol et de toluène, présentent uniquement une structure en cylindres dans un domaine de concentration s'échelonnant de 30 à 80 % en copolymère.

Les diagrammes de diffraction que nous avons enregistrés dans la gamme de température allant de 25 à 100°C contiennent de deux à trois raies de diffraction dont les espacements réciproques demeurent toujours dans le rapport caractéristique de l'assemblage hexagonal. On constate donc que la structure des gels n'est pas modifiée par élévation de température; ce résultat est corroboré par l'examen des échantillons au microscope en lumière polarisée.

Nous avons ensuite considéré le cas d'un copolymère polystyrène/polyvinyl-4 pyridine (GP 8 F_3 : M_{PS} = 8 600; M_{PV4P} = 3 400) qui en présence de toluène présente la structure en sphères pour un domaine de concentration comprise entre 45 et 65 % en polymère. Dans ce cas, les diagrammes de diffraction contiennent bien de deux à trois raies fines dont les espacements sont caractéristiques d'une structure cubique, mais au-delà d'une

température située aux alentours de 50°C ils deviennent subitement flous et ne comportent plus qu'une large bande de diffraction révélant un désordre prononcé. De toute évidence nous assistons à la fusion de l'édifice mésomorphe et à l'apparition d'une solution micellaire. Cette transition est franche puisqu'elle a lieu dans un intervalle très restreint de température (1 à 5°C). De plus, elle est réversible puisque les clichés de rayons X enregistrés à des températures situées successivement et



Variation thermique de l'épaisseur *d* des lamelles, de la distance D entre les axes des cylindres et de l'espacement de Bragg s^{-1} de la première raie de diffraction, pour les systèmes :

GP 7 F_2 -toluène (teneur en copolymère : 80 %);
GP 13 C_2-toluène (teneur en copolymère : 70 %);
GP 8 F_3 -toluène (teneur en copolymère : 60 %).

alternativement de part et d'autre de la température de transition, révèlent chaque fois le changement net et complet de la structure du système.

Nous avons enfin considéré le cas du copolymère (GP 7 F_2) qui en présence de toluène adopte en fonction du degré de gonflement la structure lamellaire puis la structure en cylindres. Dans ce cas cependant notre étude n'a pas abouti à des conclusions nettes. Cela est dû à l'appauvrissement progressif des diagrammes de diffraction des rayons X, dont les raies d'ordre supérieur diminuent rapidement en intensité en fonction de la température, pour disparaître complètement au-dessus de 40°C. Notons simplement que pour les concentrations pour lesquelles le système adopte

à la température ordinaire la structure en cylindres, les gels, observés au microscope polarisant, deviennent parfaitement isotropes au-delà de 50°C. Les clichés de rayons X comportent toujours une raie nette et fine, indice d'une organisation bien développée; nous assistons là très vraisemblablement à un changement de structure qui de symétrie hexagonale devient de symétrie cubique.

Pour tous les systèmes que nous avons examinés, nous avons étudié l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la température, et nous avons constaté qu'aux erreurs expérimentales près, les dimensions des éléments structuraux et des espacements de Bragg en général restent pratiquement constantes (*fig.*) dans le vaste domaine de température considéré (de l'ordre de 100°C). Ces résultats sont en contradiction avec la théorie qui a été récemment proposée par Meier (4) pour expliquer la formation de micelles dans les copolymères séquencés et pour permettre l'évaluation des dimensions de ces dernières.

En effet, cette théorie est fondée essentiellement sur l'analyse de l'entropie conformationnelle des chaînes macromoléculaires, analyse qui tient compte à la fois de la ségrégation forcée des macromolécules dans des domaines distincts de l'espace, de la localisation stricte des points de jonction des deux séquences sur les interfaces et de l'élongation élastique des chaînes polymériques due à la nécessité d'une distribution uniforme des chaînons élémentaires à l'intérieur des micelles. Cette théorie prévoit en conséquence que le rôle de la température est loin d'être négligeable.

Il est difficile de proposer dès à présent une nouvelle théorie qui rende compte de la ségrégation des copolymères et de l'apparition de phases mésomorphes de structure bien définie, et qui puisse expliquer, d'autre part, la valeur des paramètres structuraux et leur évolution en fonction de la température, de la concentration ou des longueurs des séquences. Il semble cependant clair que dans l'élaboration d'une telle théorie on doive d'ores et déjà se garder d'accorder à l'entropie conformationnelle des chaînes macromoléculaires un rôle prépondérant. Des considérations d'interactions à courte échelle, comprenant les interactions monomère-solvant, monomère-monomère, et également des considérations de distribution des configurations locales des unités monomères le long de la chaîne, doivent à notre avis constituer au contraire la trame essentielle de toute tentative d'explication théorique des phénomènes observés.

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) P. Grosius, Y. Gallot et A. Skoulios, *European Polymer J.*, 6, 1970, p. 355.
(2) P. Grosius, Y. Gallot et A. Skoulios, *Makromol. Chem.*, 127, 1969, p. 94.
(3) P. Grosius, Y. Gallot et A. Skoulios, *Makromol. Chem.*, 132, 1970, p. 35.
(4) D. J. Meier, *J. Polymer Sci.*, 26, part C, 1969, p. 81.

(*C. N. R. S., Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Un procédé* ab initio *simulé de calcul de fonctions d'onde moléculaires σ et π.* Note (*) de MM. **Michel Roche** et **Louis Pujol**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les calculs *ab initio* d'orbitales moléculaires comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques qui introduisent tous les électrons dans la fonction d'onde utilisent, soit une base d'orbitales gaussiennes ([1]) soit une base d'orbitales de Slater. Dans ce dernier cas, même si la base est minimale l'évaluation des intégrales polycentriques (pq, rs) rend les calculs très longs, aussi les molécules ainsi traitées ne comprennent-elle que très peu d'atomes.

M. D. Newton, F. D. Boer et W. N. Lipscomb ([4]) ont proposé une méthode S. C. F. simulée s'appuyant sur des calculs exacts : seules sont calculées exactement les intégrales d'énergie cinétique et celles de recouvrement, les autres éléments entrant dans le déterminant séculaire $| L_{pq} - e S_{pq} | = 0$ étant seulement estimés.

Nous avons voulu perfectionner ce procédé en utilisant systématiquement l'approximation de Cizek ([3]) pour le calcul de tous les I_{pq} et des L_{pq} où p et q sont sur le même atome, un essai préalable nous ayant montré que les L_{pq} dicentriques ne pouvaient être évalués de cette manière avec suffisamment de précision. Notons que le calcul explicite des I_{pq} nous permet d'évaluer l'énergie électronique grâce à la formule

$$E = \sum (e_i + I_i),$$

$$L_{pq} = T_{pq} + U_{pq}$$

(T_{pq}, intégrale d'énergie cinétique; U_{pq}, intégrale d'énergie potentielle).

Nous conservons pour le calcul des U_{pq} *dicentriques* l'approximation

$$U_{pq} = k S_{pq} (U_{pp} + U_{qq}).$$

Nous avons choisi, d'après Newton et coll.,

$$\begin{aligned}
k_{1s\,2s} &= k_{1s\,2p\sigma} = k_{1s\,2p\bar{\pi}} = 0,815,\\
k_{2s\,2s} &= k_{1s\,2p\sigma} = k_{2s\,2p\bar{\pi}} = k_{2p\sigma\,2p\sigma} = 1,09,\\
k_{2p\bar{\pi}\,2p\bar{\pi}} &= 0,73, \qquad k_{1sH\,1sH} = 1,18\\
k_{1sH\,1s} &= 0,83,\\
k_{1sH\,2p\sigma} &= k_{1sH\,2p\bar{\pi}} = 0,98,\\
k_{1sH\,2s} &= 1,05
\end{aligned}$$

et pour des molécules avec des systèmes π et π′ comme HCN :

$$k'_{2p\pi\,2p\pi} = 1,09.$$

Pour juger de la validité de notre procédé nous l'avons appliqué aux molécules BH_3, C_2H_4, HCN traitées exactement par Palke et Lipscomb ([4])

TABLEAU I. — BH_3.

Le borane est supposé plan. L'axe Oz est perpendiculaire au plan de la molécule, l'axe des x est dirigé suivant la bissectrice de deux liaisons B—H.

Niveaux moléculaires occupés (*). *Charges* (*).

Symétrie.	Énergies (eV).		
$1a'_1$ $(1a'_1)$......	—207,41 (—208,91)	H....	0,95 (0,94)
$2a'_1$ $(2a'_1)$......	— 19,38 (— 19,39)	B_{1s}...	1,99₈ (1,99₇)
$1e_y$ $(1e_y)$......	— 13,18 (— 13,88)	B_{2s}...	1,12 (1,12)
$1e_x$ $(1e_x)$......	— 13,18 (— 13,88)	B_{2p_z}...	0
		$B_{2p_y} = B_{2p_x}$ =	1,01 (1,05)

Énergie cinétique : $|T| = 713{,}28$ (712,6);
Énergie électronique : $|E_e| = 915{,}61$ (918,79);
Énergie de répulsion nucléaire : $|E_N| = 202{,}30$ (202,30);
Énergie totale : $E = |E_e - E_N| = 713{,}30$ (716,49).

(*) Les résultats de Palke et Libscomb sont entre parenthèses.

TABLEAU II. — HCN.

La molécule est linéaire, les trois atomes étant alignés sur l'axe des z.

Niveaux moléculaires occupés. *Charges.*

Symétrie.	Énergies (eV).				
1σ (1σ).........	—425,21 (—425,66)	H....	0,85 (0,78)	1sN...	1,99₇ (1,99₈)
2σ (2σ).........	—307,71 (—308,37)	1sC...	1,99₈ (1,99₇)	2sN...	1,62 (1,76)
3σ (3σ).........	— 32,87 (— 33,14)	2sC...	1,08 (1,09)	$2p_z$N.	1,48 (1,35)
4σ (4σ).........	— 22,39 (— 21,14)	2pzC..	0,98 (1,01)	$2p_x$N.. }	0,97 (0,98)
5σ (5σ).........	— 13,98 (— 14,38)	2pxC. }	1,03 (1,02)	$2p_x$N.. }	
$1\pi_x$ $(1\pi_x)$.......	— 13,36 (— 12,96)	2pyC. }			
$1\pi_y$ $(1\pi_y)$.......	— 13,36 (— 12,96)				

$|T| = 2\,514{,}19$ (2 521,27) $|E_e| = 3\,164{,}05$ (3 168,35)
$|E_N| = 649{,}53$ (649,53) $|E| = 2\,514{,}32$ (2 518,83)

TABLEAU III. — C_2H_4.

La molécule est dans le plan xz, l'axe des x étant dirigé suivant la bissectrice des liaisons C—H.

Niveaux moléculaires occupés. *Charges.*

Symétrie.	Énergies (eV).		
$1a_g$ $(1a_g)$.....	—305,82 (—307,07)	H....	0,90 (0,86)
$1b_{1u}$ $(1b_{1u})$ (**).	—305,81 (—307,05)	1sC...	1,99₆ (1,99₆)
$2a_g$ $(2a_g)$.....	— 28,55 (— 27,60)	2sC...	1,22 (1,20)
$2b_{1u}$ $(2b_{1u})$ (**).	— 21,12 (— 21,28)	$2p_{zC}$..	0,95 (1,01)
$1b_{3u}$ $(1b_{3u})$....	— 18,18 (— 17,51)	$2p_{xC}$..	1,04 (1,07)
$3a_g$ $(3a_g)$.....	— 17,42 (— 15,28)	$2p_{yC}$..	1,00 (1,00)
$1b_{2g}$ $(1b_{2g})$....	— 12,91 (— 13,77)		
$1b_{2u}$ $(1b_{2u})$....	— 9,98 (— 10,09)		

$|T| = 2\,108{,}72$ (2 109,06) $|E_e| = 3\,020{,}52$ (3 025,54)
$|E_N| = 908{,}13$ (908,13) $|E| = 2\,112{,}38$ (2 117,40)

(**) Nommé incorrectement dans la référence ([4]) [*voir* ([5])].

et avons comparé nos résultats aux leurs, avec la géométrie et les axes qu'ils avaient utilisés.

Les tableaux I, II et III montrent que l'accord est très satisfaisant entre nos résultats et les leurs.

La méthode simule donc correctement les calculs S. C. F., en ne faisant intervenir qu'un ensemble de paramètres k valables pour toutes les molécules.

Un programme de calcul a été écrit en Fortran IV et utilisé sur ordinateur « I. B. M. » 360-44 au centre de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Marseille.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, A 200, 1950, p. 542.

(2) M. D. Newton, F. P. Boer et W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2353.

(3) F. Cizek, *Mol. Phys.*, 6, 1963, p. 19.

(4) W. E. Palke et W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2384.

(5) T. H. Dunning et V. Mc Koy, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 1735.

(Laboratoire de Chimie structurale théorique,
Faculté des Sciences,
Saint-Jérôme, 13-Marseille,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les processus de combustion du sodium liquide aux pressions inférieures à la pression atmosphérique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Malet** et **Ralph Delbourgo**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude de la combustion du sodium liquide effectuée en lit dans un creuset en nickel chauffé, sous différentes conditions de pression et de composition d'atmosphère comburante a montré qu'il existe une température minimale d'auto-inflammation située dans nos conditions expérimentales à 215°C.

Le régime de combustion diffère en fonction de la pression et est accompagné selon le cas d'une émission bleue ou jaune.

La réactivité du sodium avec l'oxygène et la facilité avec laquelle le métal s'enflamme et brûle nous ont conduit à entreprendre l'étude de l'auto-inflammation et de la combustion du sodium liquide en lit. Nous avons été amené à mettre au point un dispositif expérimental permettant une étude systématique en fonction des paramètres pression, pourcentage d'oxygène dans le mélange comburant ($O_2 + N_2$) et température. Les quantités de sodium mises en jeu sont de l'ordre de quelques centigrammes sous forme de petits cylindres offrant une surface exposée au mélange comburant égale au maximum à 1,5 cm².

La température minimale d'inflammation spontanée a été trouvée égale dans ces conditions à 215°C. Cette température est à rapprocher de celles obtenues par Richard [1] (200 ± 3°C) et Lemarchand [2] (209°C), dans des conditions expérimentales différentes.

Aux températures inférieures à 215°C le sodium est soumis à une oxydation lente; dès que la température dépasse 215°C on observe la formation de nodules [3] dus au sodium liquide qui remonte perler à la surface de la couche d'oxyde préalablement formée. Cette « nodulation » de la surface est une étape précédant toujours la combustion et qui s'étale sur une période de temps mesurable, que nous avons identifiée au délai d'inflammation t_1. A partir de 300°C on n'observe plus de période d'oxydation lente précédant la formation des nodules.

La combustion proprement dite se décompose en trois phases distinctes :

1° une période d'oxydation lente (non observable au-dessus de 300°C);

2° une période d'induction ou délai, t_1, correspondant à une modification superficielle visible et à une nodulation de la surface;

3° une période de combustion accompagnée d'émission lumineuse d'une durée égale à un temps t_2. Nous sommes convenus d'appeler $t_1 + t_2 = t$ le temps total de réaction. La pression, la température et le pourcentage en oxygène du mélange comburant fixés, nous avons fait varier la quantité

de sodium déposée dans le creuset de 0,02 à 0,08 g. Les temps mesurés t_i et t ont été trouvés proportionnels à la quantité de sodium mise en jeu suivant des facteurs $\Delta m/\Delta t_i$ et $\Delta m/\Delta t$ où m est la masse de sodium et $\Delta m/\Delta t$ les pentes des droites figurant la variation de la masse en fonction du temps et assimilables, par conséquent, à des vitesses de consommation du sodium, spécialement dans le cas du temps t, temps total de réaction.

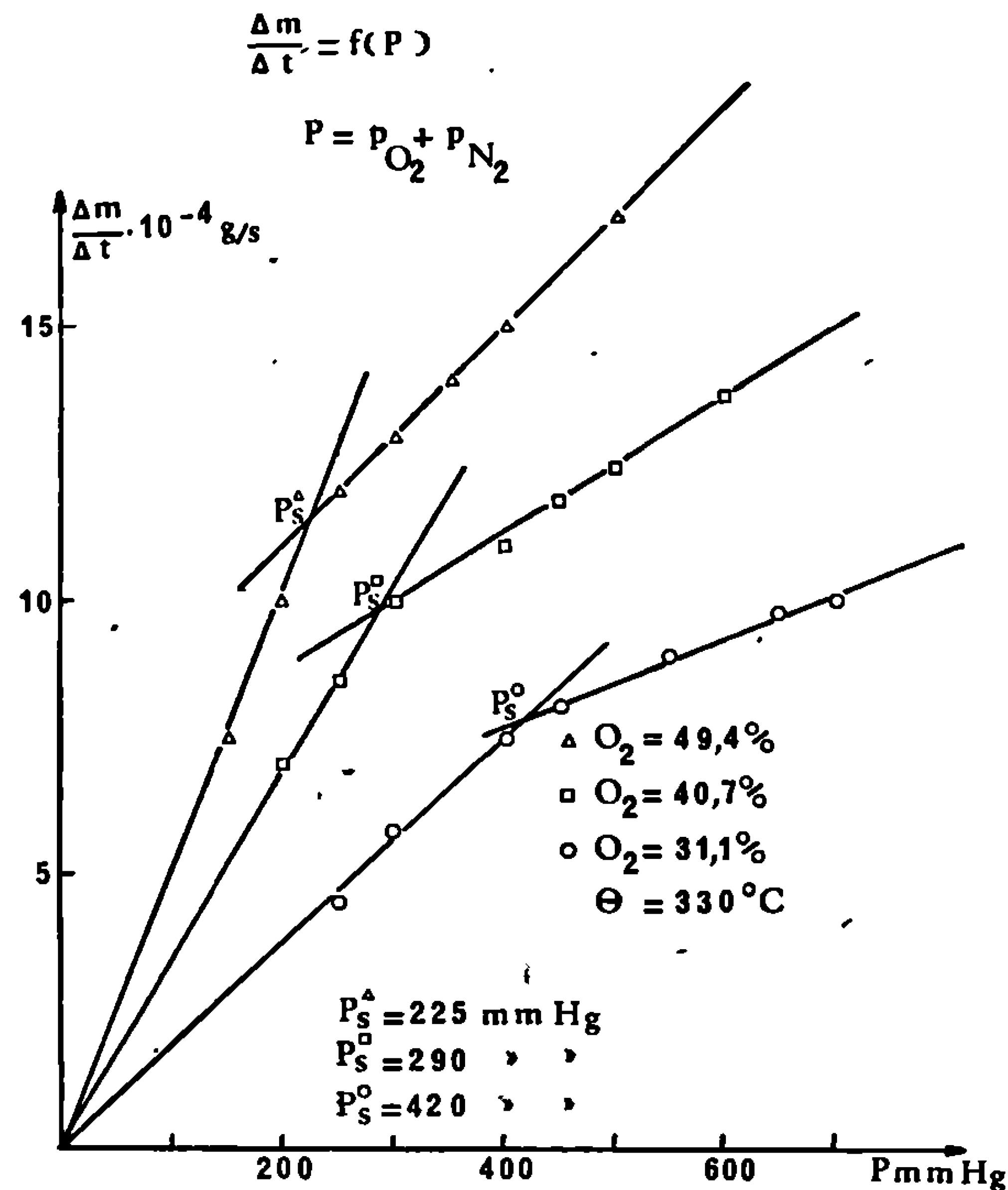


Fig. 1.

La température et le pourcentage d'oxygène fixés, nous avons étudié l'influence de la pression sur le processus de combustion et fait les observations suivantes :

Au-dessous d'une pression inférieure P_i la transformation en oxyde jaune de la masse gris bleu, créée au cours du délai d'inflammation, s'effectue par la propagation d'un front superficiel.

Cette oxydation du sodium n'est accompagnée d'aucune émission lumineuse visible.

Dans une zone de pression comprise entre P_i et P_s la transformation s'accompagne d'une émission lumineuse bleue qui laisse subsister une luminescence rouge au niveau du résidu solide.

Au-dessus d'une pression P_s la combustion débute par une émission bleue immédiatement transformée en flamme jaune. Pour des valeurs de la pression voisines de P_s, en fin de combustion l'émission bleue réapparaît.

La pression augmentant, l'émission bleue disparaît totalement, la flamme jaune caractérisant alors ce domaine.

Les figures 1 et 2 donnent la variation des vitesses de consommation du sodium et d'oxydation (sans flamme) en fonction de la pression. Il y a lieu de noter l'existence sur ces courbes de points d'inflexion caractéristiques qui séparent les domaines des flammes bleues de ceux des flammes

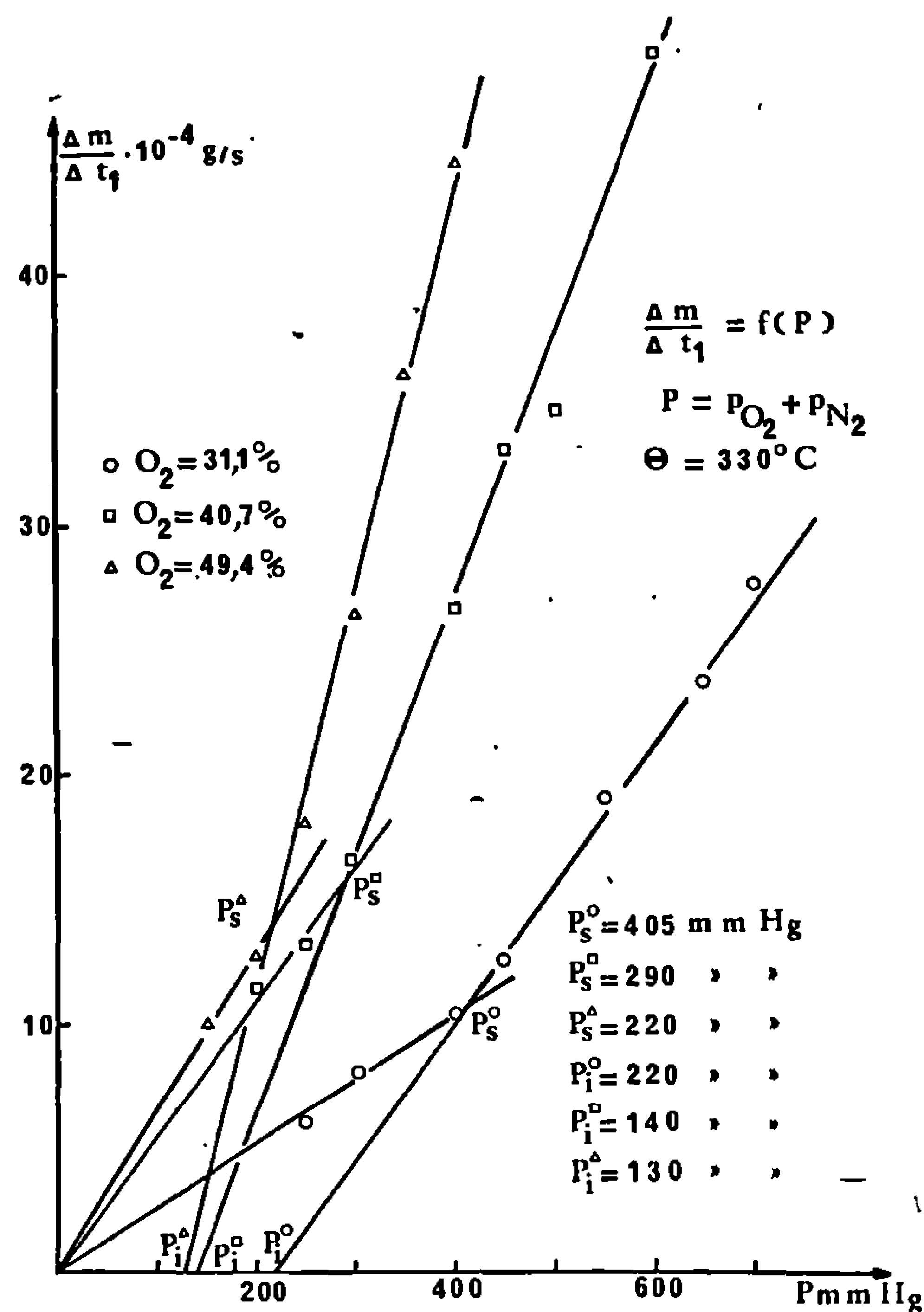


Fig. 2.

jaunes. Les variations de pente observées seraient à considérer en relation avec une compétition s'établissant entre l'oxydation et l'inflammation dans le cas de la figure 1. Dans le cas de la figure 2 elles permettraient, aux points de rencontres de l'axe des abscisses et des droites expérimentales prolongées, de déterminer les valeurs des pressions inférieures d'inflammation. Ces valeurs coïncident justement avec celles déterminées expérimentalement.

Nous nous proposons dans une prochaine Note d'expliciter ces phénomènes et de décrire l'évolution du domaine d'émission bleue avec le pourcentage en oxygène du mélange comburant et la température.

(*) Séance du 16 mars 1970.

([1]) J. R. Richard, R. Delbourgo et P. Laffitte, 12th *Symposium (International) on Combustion*, Combustion Institute édit., Pittsburgh, 1969, p. 39-47.

([2]) M. Lemarchand et M. Jacob, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1935, p. 479.

([3]) J. D. Gracie et J. J. Droher, *A Study of sodium fires*, N. A. A.-S. R. 4383 Reactors generai, Atomics international, A division of N. A. A. Inc., P. O. Box 309, Canoga Park, California.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoire de Chimie générale,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e

et *C. N. R. S., Centre de Recherches*
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes températures,
45-*Orléans-La-Source, Loiret.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la décomposition de l'acide formique sur le pentoxyde de vanadium.* Note (*) de Mme **Maggy Kermarec** et M. **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Laffitte.

La décomposition catalytique de HCOOH sur V_2O_5 est étudiée. La réaction déshydratante se ferait par l'intermédiaire de protons. La réaction déshydrogénante aurait lieu sur des sites V^{5+} tétracoordonnés situés dans des plans (001).

Nous avons étudié la réaction de décomposition de l'acide formique en régime dynamique sur des oxydes pentavalents de vanadium non stœchiométriques ou dopés au titane ou au molybdène. Les masses de contact étudiées et les notations qui leur ont été attribuées ont été définies dans une Note précédente ([1]). Les expériences, réalisées en ordre zéro, dans un domaine de températures comprises entre 150 et 240°C, permettent d'accéder à l'énergie d'activation vraie de la réaction. Les résultats expérimentaux concernant l'activité des solides étudiés sont rapportés dans le tableau I.

Tableau I.

Catalyseur.	S (m^2/g).	E_{CO} (*) (kcal/mole).	E_{CO_2} (*) (kcal/mole).
$V_2O_{5(M)}$	6,1	22,5	34
FB4	4,5	17	27,5
FB3 + Ti^{4+} 1 %	2,9	14,5	21
FB4 + Ti^{4+} 3 %	2,8	13,5	19,5
FB4 + Mo^{6+} 3 %	2,2	15	20,5

(*) E_{CO} et E_{CO_2} représentent les énergies d'activation des processus déshydratant et déshydrogénant.

La décomposition de l'acide formique sur V_2O_5 donne principalement lieu à la réaction de déshydratation. De plus, nous constatons que la sélectivité catalytique n'est pas influencée par le dopage. Les courbes représentant la concentration en CO et CO_2 de la phase gazeuse en fonction du temps, présentent un maximum d'activité au temps $t = 5$ mn, suivi d'une désactivation par rapport à ce maximum. La désactivation du catalyseur a lieu au même moment pour les processus déshydratant et déshydrogénant. Cette désactivation est observée sur tous les solides étudiés. Au bout d'un laps de temps d'environ 1 h 30 mn, un palier est atteint correspondant à un domaine d'activité stable.

Le tableau II indique une variation dans le même sens de l'activité catalytique rapportée au mètre carré et de la concentration relative des ions V^{4+}.

TABLEAU II.

Catalyseur.	$\frac{I}{I_0}$ (*).	Activité catalytique/m².
$V_2O_{5(M)}$	0,57	0,76
$\underline{FB}_4$	1	1
$\underline{FB}_4 + Ti^{4+}$ 3 %	2	1,4
$\underline{FB}_4 + Mo^{6+}$ 3 %	3,5	2

(*) I/I_0, rapport des concentrations relatives de spins par gramme; I_0, concentration en spins par gramme du solide $\underline{FB}_4$.

Les propriétés d'adsorption et de catalyse des oxydes de métaux de transition semi-conducteurs, ont souvent été interprétées à partir de la théorie électronique de la catalyse. Le sens de variation de l'activité catalytique des solides dopés par rapport au solide de référence peut permettre de déterminer si l'étape déterminante de la réaction est un processus accepteur ou donneur. Les résultats expérimentaux consignés dans le tableau I indiquent une variation dans le même sens de l'activité catalytique des solides dopés indépendamment du caractère accepteur ou donneur du cation étranger substitué. La sélectivité catalytique ne varie pas avec le dopage. Ces résultats confirment ceux obtenus par Gervais (2). En outre, la chimisorption de H COOH dans un domaine de températures comprises entre 50 et 120°C, n'entraîne aucune variation de la conductivité. Ces résultats nous suggèrent que les propriétés collectives de V_2O_5 ne constituent pas le facteur déterminant de son activité catalytique.

Nous avons montré dans une précédente Note (1), qu'il doit exister à la surface du solide des ions V^{4+} et V^{5+} tétracoordonnés situés respectivement dans des plans (100) et (001). Rappelons que dans le cas d'oxydes isolants ou semi-conducteurs, les mécanismes admis pour la réaction déshydratante impliquent l'existence de groupements hydroxyles ou de protons [(3), (4), (5)] et que la réaction déshydrogénante a généralement lieu sur des cations particulièrement exposés (4).

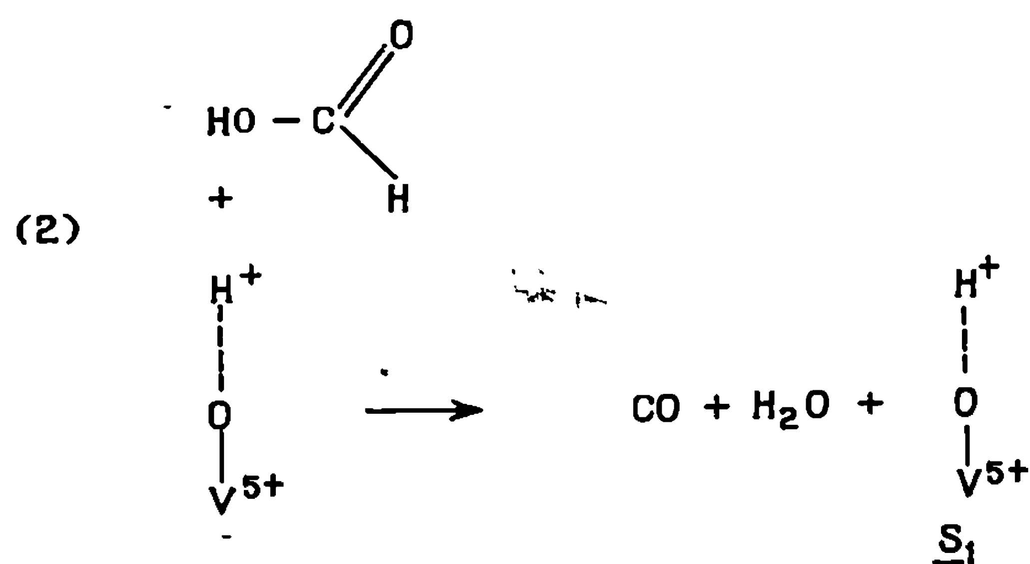
Nous proposons les mécanismes réactionnels suivants pour la décomposition catalytique de HCOOH sur V_2O_5. Les ions V^{4+} tétracoordonnés situés dans des plans (100) de la surface du solide auront tendance à compléter leur coordination. L'acide formique, s'approchant de ces sites pourra se dissocier selon



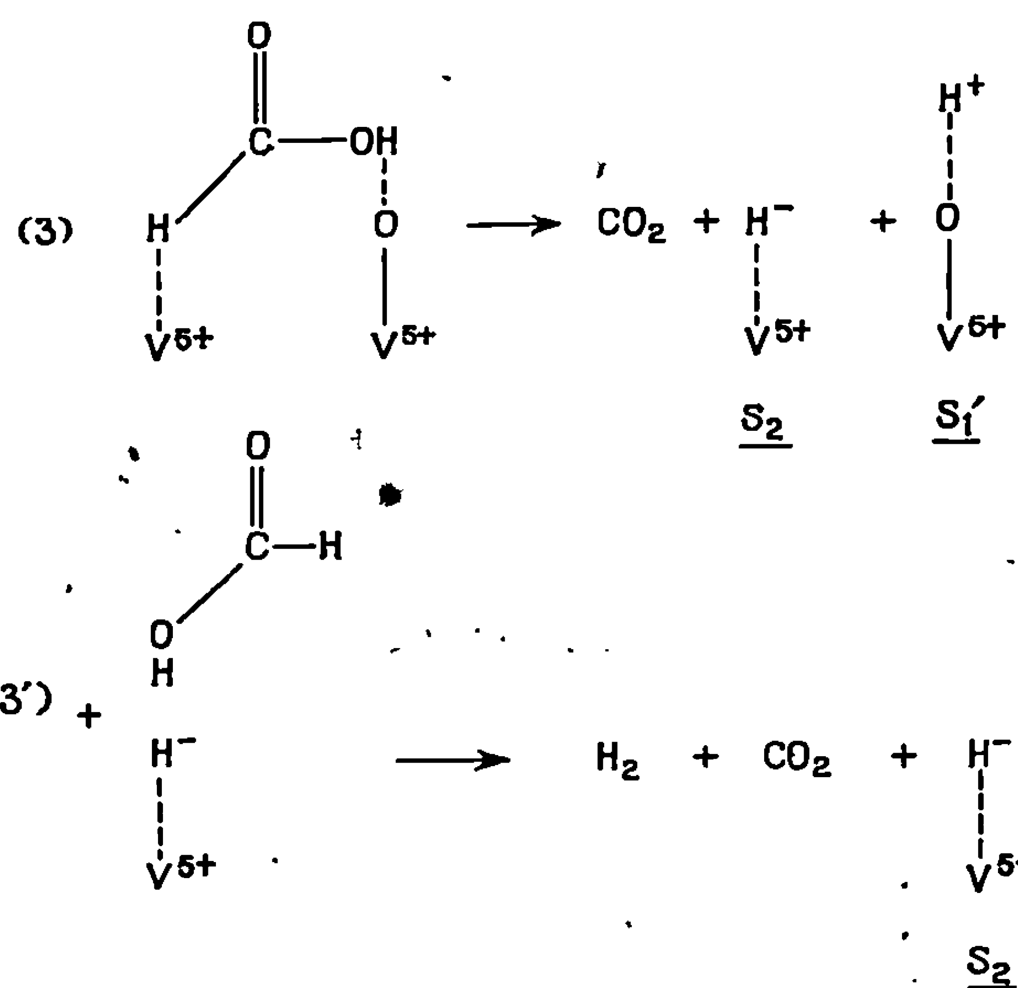
(1) $$HCOOH \rightarrow HCOO^- + H^+.$$

L'adsorption d'un ion $HCOO^-$ sur un tel site entraîne un gain d'énergie de stabilisation du champ cristallin de $-$ 1,9 Dq (6). L'ion V^{4+} se trouve alors dans une configuration plus stable qui est celle de la pyramide à base carrée (1). Cette adsorption se ferait sans transfert d'électrons. Le proton

résultant de la dissociation peut se fixer sur un atome d'oxygène voisin et la réaction déshydratante se ferait suivant le schéma réactionnel



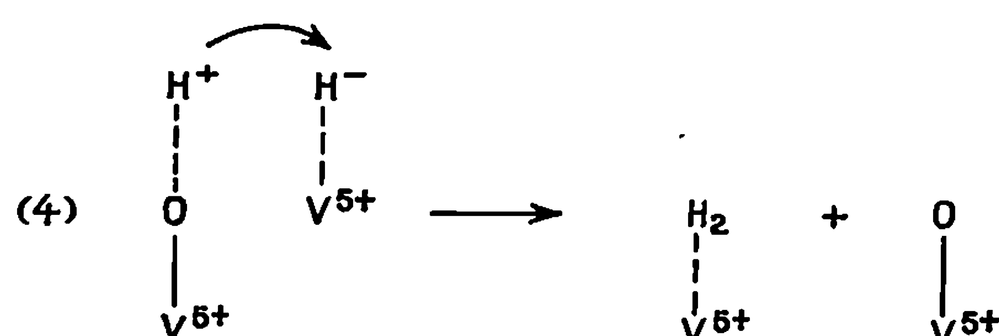
Les ions V^{5+} tétracoordonnés situés dans des plans (001) de la surface du solide sont particulièrement accessibles et peuvent donner lieu à la réaction déshydrogénante selon les processus (3) et (3').



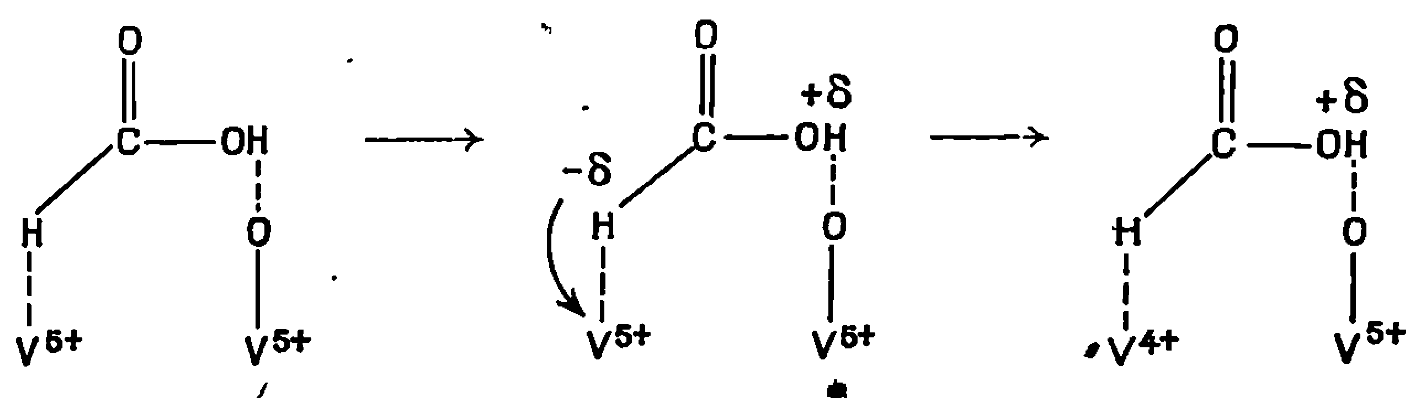
Les sites S_1 et S_1' sont déshydratants, tandis que les sites S_2 sont déshydrogénants. Les processus (2) et (3) permettent d'expliquer la sélectivité observée en faveur de la réaction de déshydratation. D'autre part, les sites S_2 et S_1' étant assez proches peuvent se recombiner suivant le processus (4),

Ainsi la chimisorption d'hydrogène sur un ion V^{5+} tétracoordonné conduit à l'inhibition de la réaction (3) qui nécessite la présence de deux sites voisins. Dans ce cas, la vitesse des réactions déshydratante et déshydrogénante qui ne peuvent plus se produire sur des sites S_1' et S_2 diminue. La réaction (4) est compatible avec l'observation expérimentale d'un déficit d'hydrogène dans la phase gazeuse par rapport à la concentration

de CO_2. La diminution des vitesses de ces deux processus ne peut s'observer que lorsque le taux de recouvrement de la surface est égal à 1, ce qui n'a pas lieu dans la période initiale. Le palier correspondant à un domaine d'activité stable peut résulter de la compétitivité des réactions (3') et (4)



qui est d'autant plus grande que la concentration en réactif est élevée (ordre zéro). Ces mécanismes réactionnels sont également compatibles avec les résultats de la résonance paramagnétique électronique. L'augmentation du nombre de V^{4+} observée par cette méthode peut provenir d'un transfert électronique au cours de la chimisorption de H COOH sur un ion V^{5+} tétracoordonné selon :



D'autre part, le processus (1) permet d'expliquer la corrélation observée entre l'activité catalytique et la concentration initiale du catalyseur en V^{4+} (tableau II).

(*) Séance du 1er avril 1970.

(1) M. Kermarec et B. Imelik, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1148.
(2) D. Gervais, *Thèse*, Paris, 1961.
(3) A. Eucken, *Naturwissenschaften*, 36, 1949, p. 48.
(4) E. Wicke, *Z. Electrochem.*, 53, 1949, p. 279.
(5) K. Fukuda, Y. Noto, T. Onishi et K. Tamaru, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, p. 3072.
(6) D. A. Dowden et D. Wells, *Actes du 2e Congrès de Catalyse*, Paris, 1960, p. 1499.

(Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire de Chimie générale,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-Paris, 5e,
et
C. N. R. S.,
Institut de Recherches
sur la Catalyse,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du phosphite acide de lithium,* LiH_2PO_3. Note (*) de MM. **Étienne Philippot** et **Oliver Lindqvist**, présentée par M. Jean Wyart.

Le phosphite acide de lithium cristallise dans le groupe d'espace $R\,2_1nb$ avec $a = 5{,}169$, $b = 11{,}024$, $c = 5{,}060$ Å et $Z = 4$. La structure a été déterminée par synthèse de Patterson tridimensionnelle et sommation de densité électronique. Une valeur finale du facteur de véracité, $R = 0{,}063$, a été obtenue après affinement par la méthode des moindres carrés utilisant 285 réflexions indépendantes.

La détermination des dimensions de la maille et des groupes spatiaux possibles du phosphite acide de lithium, LiH_2PO_3, avait déjà été faite au laboratoire [1]. Le cristal choisi pour cette étude structurale avait les dimensions

$$0{,}34\ (\text{axe } a) \times 0{,}05\ (\text{axe } b) \times 0{,}08\ (\text{axe } c)\ \text{mm}^3.$$

Les films de Weissenberg en équi-inclinaison correspondant aux réflexions $0kl$—$4kl$ ont été obtenus en utilisant la radiation CuK_α.

Les intensités ont été estimées visuellement par comparaison avec une échelle d'intensité préparée par expositions de plus en plus longues d'une réflexion convenable du cristal. Les valeurs obtenues à partir des six films enregistrés pour chaque strate ont été mises à l'échelle à l'aide du programme Scale avec les poids selon la formule

$$w = \left\{ 1{,}0 + \left[\frac{1 - 12{,}0}{6{,}0} \right] \right\}^{-1}.$$

Un total de 303 réflexions indépendantes a été exploité, dont 17 trop faibles pour être mesurées.

Toutes les réflexions indépendantes ont été corrigées par les facteurs de Lorentz, polarisation et absorption (programme DATAP 2) et sommées en une synthèse de Patterson tridimensionnelle (programme DRF). Puisque la maille contient seulement quatre motifs, le groupe d'espace non centré $P\,2_1nb$ a été choisi de préférence au groupe $P\,mnb$. Ceci permet de déterminer les positions de l'atome de phosphore et d'un atome d'oxygène, les deux autres atomes d'oxygène et celui de lithium ont été rapidement localisés à l'aide de deux sommations de Fourier (programme DRF).

Deux affinements successifs conduits tout d'abord avec des facteurs de température isotropes puis anisotropes ont amené la valeur du facteur de véracité $R = \left[\sum \left| |F_o| - |F_c| \right| / \sum |F_o| \right]$, de 0,079 à 0,068. A ce stade, une série différence de Fourier a été faite, permettant la localisation des deux atomes d'hydrogène, l'un directement lié au phosphore, l'autre lié à un oxygène.

Dans un affinement final, incluant ces deux atomes d'hydrogène, la valeur de R a convergé vers 0,063 (0,074 avec les réflexions non observées).

TABLEAU I.

Atome.	x.	y.	z.
P	0,246 (*)	0,1534 (1)	0,1800 (3)
O_1	0,2007 (15)	0,2868 (4)	0,2316 (10)
O_2	0,5398 (14)	0,1219 (5)	0,1684 (10)
O_3	0,1242 (16)	0,0702 (4)	0,3777 (10)
Li	0,2559 (38)	0,4214 (9)	—0,0186 (25)
H_1	0,665 (14)	0,368 (4)	0,470 (11)
H_2	0,119 (38)	0,351 (9)	0,459 (31)

(*) Atome de phosphore fixé pour préciser l'origine.

TABLEAU II.

P—O_1	1,511 (5)
P—O_2	1,559 (7)
P—O_3	1,496 (6)
P—H_1	1,17 (6)

O_1—P —O_2	112,0 (4)	O_1—O_2	2,545 (9)
O_1—P —O_3	114,6 (3)	O_1—O_3	2,531 (7)
O_2—P —O_3	107,4 (4)	O_2—O_3	2,462 (10)
O_1—P —H_1	108 (3)	O_1—H_1	2,17 (5)
O_2—P —H_1	106 (4)	O_2—H_1	2,19 (7)
O_3—P —H_1	109 (3)	O_3—H_1	2,18 (6)
P —O_2—H_2	108 (9)	O_2—H_2	1,17 (16)

Tous les affinements ont été menés à l'aide du programme à matrice complète LALS et les calculs effectués sur un ordinateur IBM 360/65. Les programmes utilisés ont été brièvement décrits par ailleurs (²).

Les coordonnées des divers atomes du motif asymétrique de la maille sont données dans le tableau I. Les distances en angströms et les angles interatomiques en degrés de l'ion $HPO_2(OH)^-$, calculés à l'aide du programme DISTAN, sont donnés dans le tableau II. Dans cet anion, l'atome de phosphore est au centre d'un tétraèdre presque régulier dont trois atomes d'oxygène et un atome d'hydrogène occupent les sommets.

Ce travail a été effectué au service du Professeur Georg Lundgren, « Department of Inorganic Chemistry, Chalmers Institute of technology and the University of Göteborg, Sweden ». M. le Professeur G. Lundgren, le « Swedish National Science Research Council (contract 2318) » et le Centre National de la Recherche Scientifique Française nous ont permis d'effectuer ces recherches.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(¹) G. BRUN, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970 (à paraître).
(²) O. LINGREN, *Acta Chem. Scand.* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Solvatation du proton et du cation* Ag^+ *dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde.* Note (*) de Mme **Jacqueline Courtot-Coupez**, MM. **Christian Madec** et **Maurice Le Démézet**, présentée par M. Henri Moureu.

Les coefficients d'activité de transfert de l'eau à des mélanges eau-diméthylsulfoxyde ont été déterminés dans le cas du proton et du cation Ag^+ en adoptant l'hypothèse extrathermodynamique de H. Strehlow. Ces résultats montrent que les cations considérés sont de plus en plus solvatés lorsque la teneur en solvant organique des mélanges augmente et que, par conséquent, la forte affinité du diméthylsulfoxyde pour les cations subsiste dans les mélanges de ce solvant avec l'eau.

L'intérêt des mélanges de solvants, et plus particulièrement des mélanges eau-solvant organique, a été signalé depuis longtemps surtout dans le domaine de l'acidité. Ces milieux permettent en effet d'effectuer des titrages acide-base irréalisables dans l'eau. Hammett est le premier auteur à avoir proposé une méthode pour étudier de façon quantitative la variation d'acidité corrélative à un changement de solvant. La chimie des solutions ayant considérablement progressé ces dernières années, le problème des mélanges a été repris d'une manière plus générale (1). Les auteurs ne se sont plus limités au cas particulier du proton mais ont également étudié le comportement d'autres cations (Ag^+ par exemple) et celui d'anions [(1), (2), (3)]. Les propriétés des solvants purs étant maintenant assez bien connues, il est possible d'obtenir par mélange un milieu possédant des caractéristiques physicochimiques déterminées adaptées au problème à résoudre (4).

Nous avons pour notre part entrepris une étude de la variation du coefficient d'activité de transfert du proton et de l'argent (I) dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde afin de déterminer l'importance de l'influence de la teneur en diméthylsulfoxyde dans la solvatation de ces cations.

Coefficient d'activité de transfert du proton H^+. — Nous avons admis que le potentiel standard du couple ferrocène-ferricinium est indépendant de la nature du solvant, c'est-à-dire que les enthalpies libres de transfert du ferrocène et du ferricinium sont égales (5). Cette hypothèse nous a conduits à mesurer expérimentalement la force électromotrice standard, à 25°C, de la pile sans jonction (I) :

(I) 
$$\underbrace{\text{Pt/Fc, Fc}^{+}\text{ClO}_4^{-},\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^{-}\text{H}^{+},\ (\text{H}_2)\text{/Pt}}_{\text{mélange solvant}}$$

La connaissance de la f. é. m. standard de la pile (I), E^{0E} dans l'eau pure d'une part, et E^{0S} dans les mélanges d'autre part, permet de calculer

le coefficient d'activité de transfert du proton (Γ_{H^+}) de l'eau à ces mélanges par la relation

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{H^+} = \frac{\Delta G^{\circ}t(H^+)}{2{,}3\,RT} = -\frac{F}{2{,}3\,RT}(E^{\circ E} - E^{\circ S}).$$

Bien que le cation ferricinium soit instable dans les mélanges riches en diméthylsulfoxyde et le ferrocène insoluble dans les milieux riches en eau, la voltammétrie cyclique permet de déterminer la f. é. m. de la pile (I) dans tous les cas.

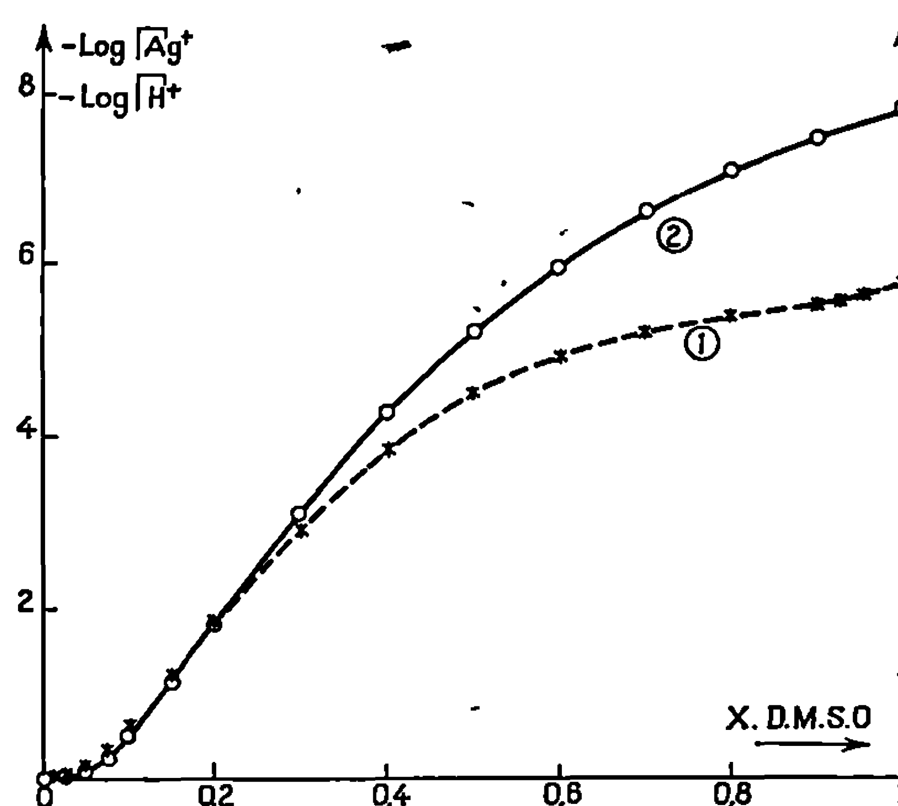


Fig. 1. — Variation du logarithme des coefficients d'activité du transfert du proton H^+ (courbe 1) et du cation Ag^+ (courbe 2), de l'eau aux mélanges en fonction de la fraction molaire X de diméthylsulfoxyde.

La valeur trouvée dans l'eau pure ($E^{0}_{H^+} = 0{,}390$ V) est en bon accord avec celle déduite des résultats de De Ligny ([6]) ($E^{0}_{H^+} = 0{,}392$ V) et confirme la validité de la méthode de mesure dans les milieux riches en eau. Nous avons donc repris cette technique utilisée précédemment dans le diméthylsulfoxyde pur ([5]).

Les résultats sont représentés sur la courbe 1 de la figure 1.

Coefficient d'activité de transfert du cation Ag^+. — Dans le cas de l'argent (I) nous n'avons pu utiliser des piles sans jonction analogues à la pile (I), la mesure de leur f. é. m. standard étant faussée par des réactions chimiques secondaires telles l'oxydation de l'hydrogène ou du ferrocène (pour $X < 0{,}6$) par les ions Ag^+.

Nous avons donc mesuré la f. é. m. standard de la pile avec jonction (II) :


(II) $Pt/(H_2),\ H^+C_6H_5SO_3^-/LiClO_4/Ag^+ClO_4^-/Ag.$

La comparaison des f. é. m. des piles (I) et (II) dans les milieux riches en diméthylsulfoxyde ($X > 0{,}6$) nous permet d'affirmer que les potentiels de jonction sont faibles (6 mV au maximum).

Les résultats sont représentés sur la courbe 2 de la figure 1.

Discussion. — L'examen des courbes de la figure 1 montre que, dans les milieux très riches en eau (0 < X < 0,1), le proton et le cation Ag^+ sont uniquement solvatés par les molécules d'eau. Dans les milieux riches en diméthylsulfoxyde (0,6 < X < 1), la solvatation par le solvant organique devient prépondérante. L'interprétation des résultats relatifs au domaine intermédiaire (0,1 < X < 0,6) nous paraît plus délicate, la solvatation des deux cations étudiés variant considérablement dans cette

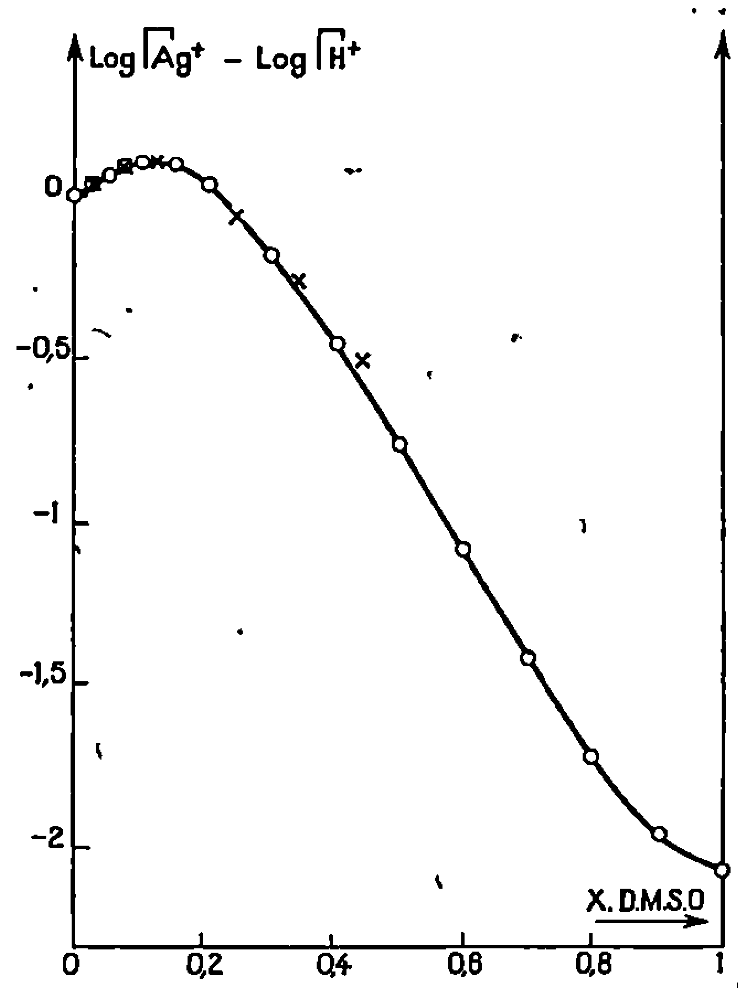


Fig. 2. — Variation de la solvatation relative des ions Ag^+ et H^+ en fonction de la fraction molaire X de diméthylsulfoxyde dans les mélanges [O : nos résultats; × : résultats de Morel ([8])].

zone. Il est vraisemblable que, dans ces conditions, l'entourage de ces ions par les molécules d'eau et de diméthylsulfoxyde varie de façon continue. Notre point de vue est en désaccord avec celui de R. Gaboriaud ([7]) qui admet une solvatation préférentielle du proton par l'eau jusque dans des milieux riches en diméthylsulfoxyde.

La nature de l'hypothèse adoptée pour calculer les coefficients d'activité de transfert des ions n'intervenant pas sur la valeur obtenue pour le terme $\log {}^{E}T^{S}_{Ag^+} - \log {}^{E}T^{S}_{H^+}$ (*fig.* 2), nos résultats peuvent être comparés à ceux publiés pour cette différence par J. P. Morel ([8]). Cet auteur a étudié les équilibres des couples d'ions (H^+, Cl^-) et (Ag^+Cl^-) dans les différents mélanges et mesuré la différence $\Delta G^0(Ag^+Cl^-) - \Delta G^0(H^+Cl^-)$ qui caractérise la réaction $Ag + H^+ \rightarrow Ag^+ + 1/2\, H_2$ pour un solvant donné. La détermination de cette quantité dans l'eau pure et dans les mélanges

étudiés permet de calculer la solvatation relative des ions Ag^+ et H^+. Les résultats de J. P. Morel et les nôtres (*fig.* 2) sont en très bon accord pour les milieux riches en eau ($0 < X < 0,5$) qui sont les seuls étudiés par cet auteur.

Nous pensons donc pouvoir affirmer que l'important pouvoir solvant du diméthylsulfoxyde vis-à-vis des cations subsiste dans les mélanges de ce solvant avec l'eau. Nous nous proposons de poursuivre ce travail en étudiant le comportement des anions dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde. La connaissance des coefficients d'activité de transfert des différents cations et anions devrait permettre la prévision des réactions chimiques effectuées dans ces mélanges.

(*) Séance du 6 avril 1970.

(1) H. Strehlow, *The chemistry of Non Aqueous Solvents*, J. J. Lagowski, Academic Press Inc., New-York, N. Y., 1966, chap. 4.

(2) G. Barraqué, J. Vedel et B. Trémillon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3421.

(3) F. Aufauvre, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1969.

(4) A. E. Pucci, J. Vedel et B. Trémillon, *J. Electroanal. Chem.*, 22, 1969, p. 253.

(5) J. Courtot-Coupez, A. Laouénan et M. Le Démézet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1475.

(6) C. L. de Ligny, M. Alfenaar et N. G. Van der Veer, *Rec. Trav. Chim.*, 87, 1968, p. 585.

(7) J. C. Hallé, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1851.

(8) J. P. Morel, *Bull Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 896.

(Laboratoire de Chimie analytique,
Université de Brest,
avenue Le Gorgeu, 29-Brest,
Finistère.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence et propriétés d'un nouveau isopolytungstate acide*. Note (*) de M. **Pierre Souchay**, Mlle **Françoise Chauveau** et M. **Bernard Le Meur**, présentée par M. Georges Chaudron.

Contrairement à ce qu'on pensait jusqu'à présent la transformation ψ-métatungstate → métatungstate ([1]) n'est pas simple, nous avons l'indice de la formation d'un composé intermédiaire :

1° Par l'absence des points isobestiques attendus à 2 450 et 2 825 Å (*fig.* 1).

2° Par l'apparition en polarographie d'une vague de réduction, de potentiel de demi-vague — 0,43 V à pH 4 (celle du ψ-métatungstate est à — 0,54 V). Elle appartient à l'isopolytungstate jusqu'ici inconnu; nous l'appellerons tungstate X.

On a opéré en milieu 5.10^{-3} M en tungstène et à 50°C. Après quelques heures, le métatungstate apparaît et au bout de 24 h, on ne voit plus que les vagues du tungstate X et du métatungstate. A ce moment là, la proportion de tungstate X est de 40 % du tungstène total et l'on observe un point isobestique net à 2 770 Å. Au bout de 15 jours on retrouve la totalité du tungstène sous forme de métatungstate.

Propriétés du tungstate X en solution. — Certaines propriétés des sels du tungstate X les rapprochent des métatungstates; ainsi ils ne réagissent pas avec le mélange phosphovanadique ([2]) et leurs sels sont très solubles; néanmoins nous avons pu isoler celui de césium en petite quantité.

Par contre, l'allure du spectre est à rapprocher de celle du ψ-métatungstate, et le comportement électrophorétique est identique à celui de ce dernier.

1. Comportement polarographique. — Le polarogramme du tungstate X présentant une certaine ressemblance avec celui du silico-12-tungstate, nous avons vérifié qu'il s'agissait bien d'une espèce distincte en opérant en l'absence de verre, avec des tampons exempts de silice. (Nous avons représenté sur la figure 2 les polarogrammes de ces espèces.) Cette preuve se révélait nécessaire car il avait été observé que les récipients en verre agissent sur l'évolution des solutions de tungstate aux températures supérieures à la température ambiante ([2]); en fait nous avons constaté qu'il y a alors formation de silico-11-tungstate, identifiable par polarographie en milieu acide (il est alors transformé en silico-12-tungstate).

Le polarogramme du tungstate X (*fig.* 2) est constitué de deux vagues de 2/12 de faraday par atome de tungstène chacune, d'une vague de 8/12 de faraday par atome de tungstène et d'une vague de 1 F par atome de

tungstène. L'allure des polarogrammes ne change pas avec le pH (nous avons opéré de pH 6,25 jusqu'en milieu chlorhydrique 8 N) et les potentiels de demi-vague varient linéairement en fonction de celui-ci (*fig.* 2).

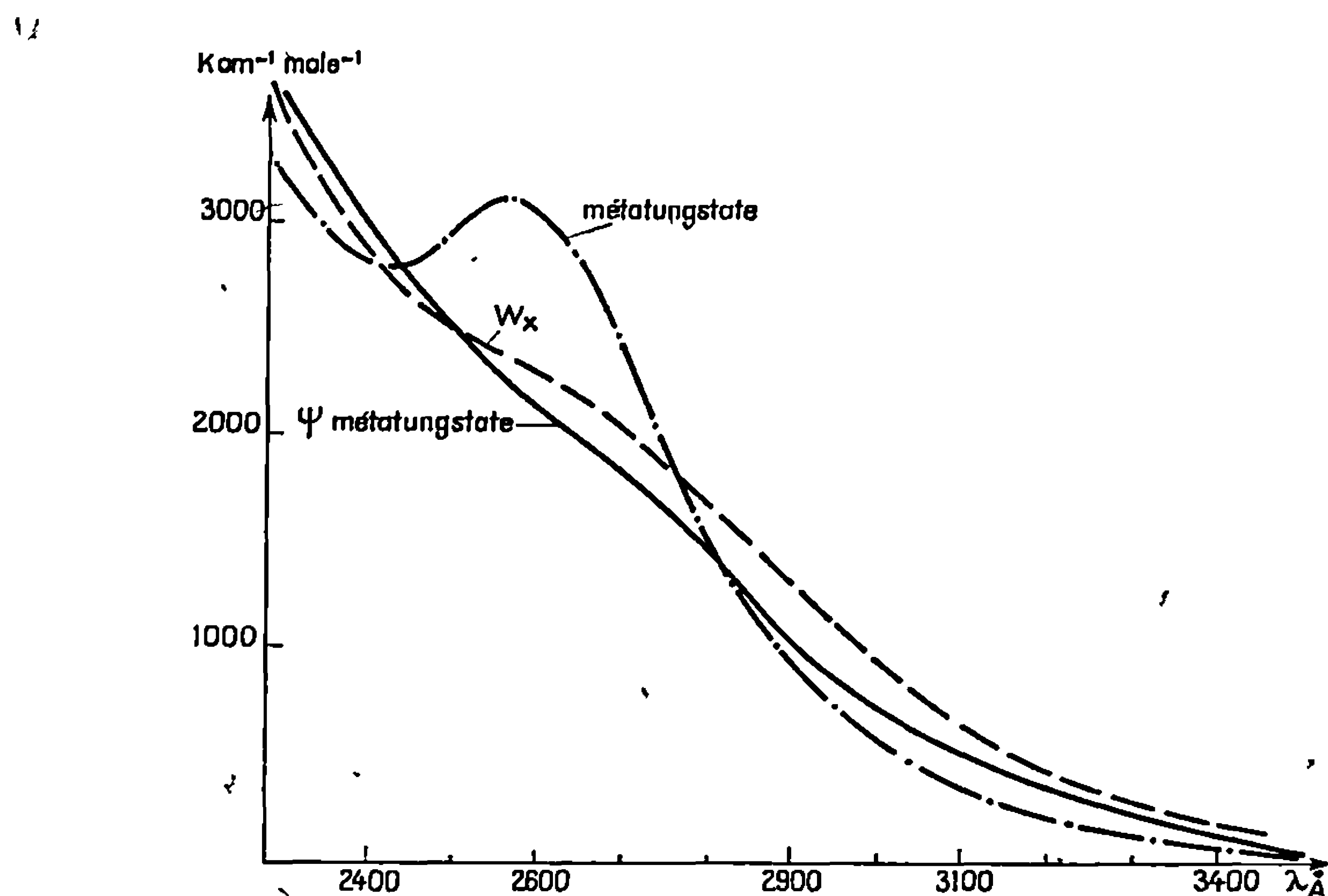


Fig. 1.

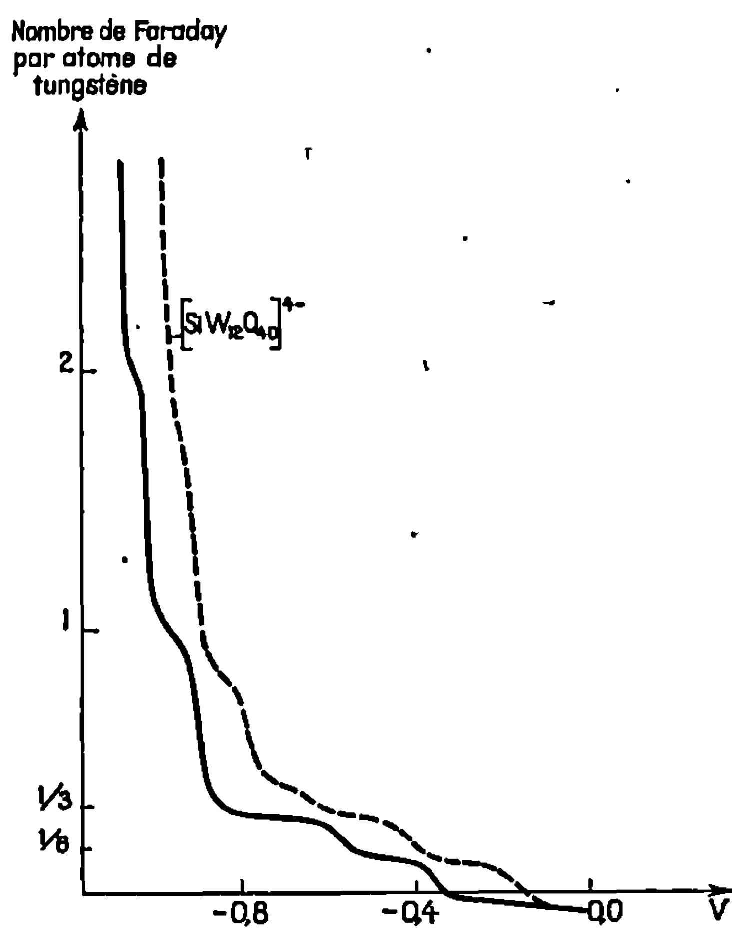


Fig. 2 *a*.

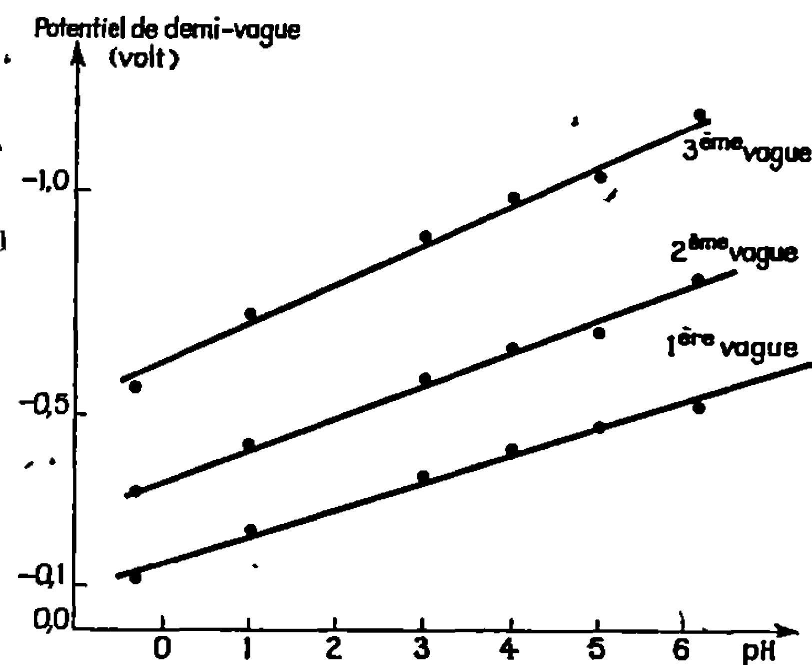


Fig. 2 *b*.

2. Stabilité du tungstate X en fonction du pH. — Cette espèce n'est thermodynamiquement stable en aucun milieu mais se dégrade cependant assez lentement, ce qui permet de l'observer au cours de la transformation ψ-métatungstate → métatungstate.

A. *Cinétique de transformation du tungstate* X *en métatungstate à* pH < 5 (*fig.* 3). — On a fait varier le pH entre 3 et 4,7 et pour accélérer la réaction on a opéré à 50°C.

La loi cinétique a été déterminée suivant une méthode spectrophotométrique. La réaction est du premier ordre par rapport au tungstate X, la constante de vitesse est indépendante de pH, comme on pouvait s'y attendre.

A 50°C, $k = 1,34.10^{-2}\ h^{-1}$.

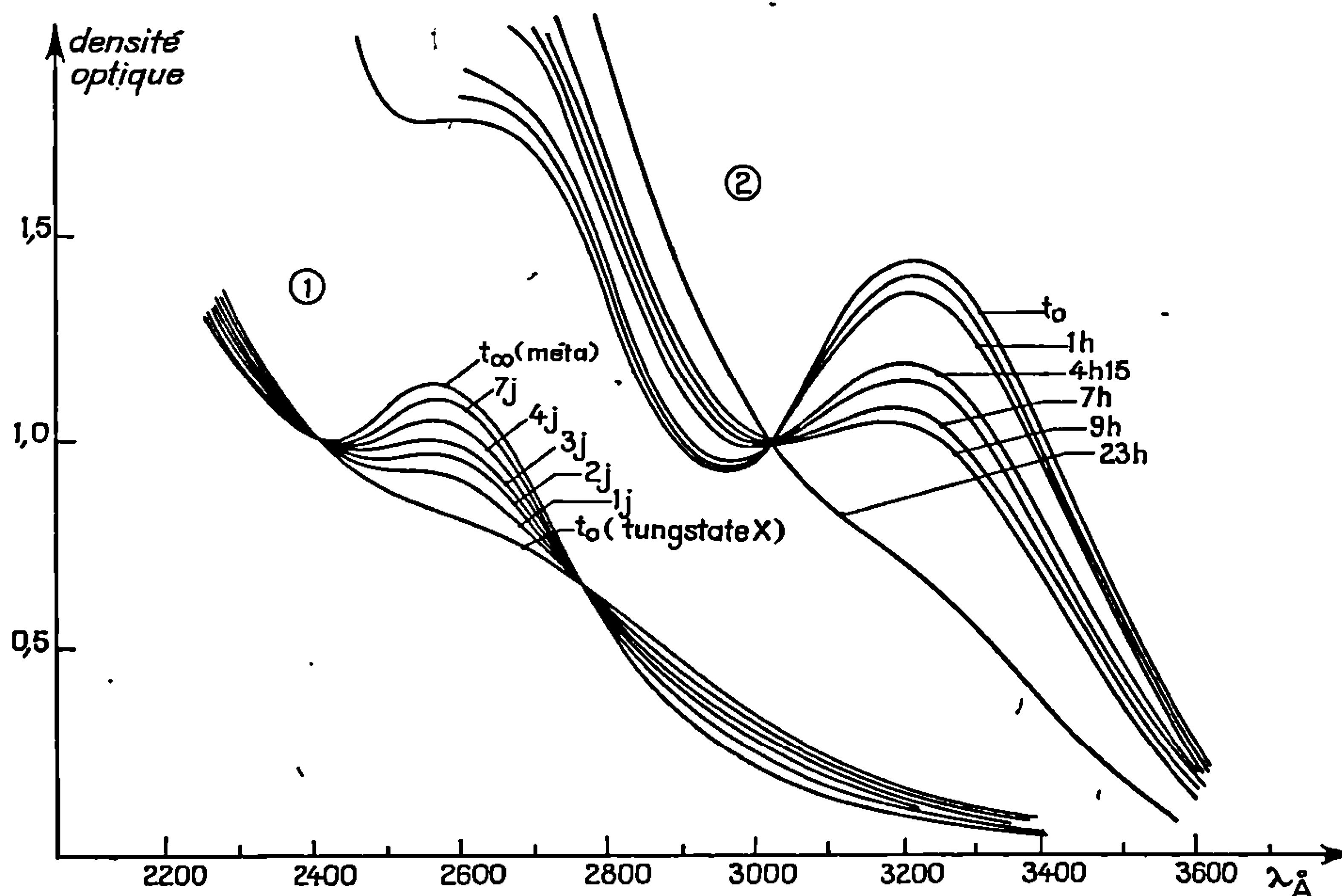


Fig. 3.

1. Transformation du tungstate X en métatungstate en milieu tamponné de pH 4,0 (concentration en tungstène égale à 7.10^{-4} atome-gramme de tungstène par litre; cuve de 5 mm).
2. Transformation du tungstate Y en tungstate X dans HCl 0,1 N et NaCl 1 M (concentration en tungstène égale à 10^{-3} atome-gramme de tungstène par litre; cuve de 10 mm).

B. *Cinétique de transformation du tungstate* X *en paratungstate* A *à* pH $\geq$ 6. — La réaction a été effectuée dans un tampon succinique de pH 6,15. Au cours de celle-ci, le polarogramme conserve la même allure, on voit seulement la hauteur des vagues diminuer et l'on décèle du paratungstate A (la méthode d'analyse sera publiée prochainement) qui se transforme ensuite partiellement en paratungstate B ([1]). La loi cinétique a été déterminée par mesure de la hauteur de la première vague polarographique du tungstate X. La réaction est du premier ordre par rapport au tungstate et le temps de demi-réaction est de 32 h à 50°C.

Pour expliquer le mécanisme de la réaction, on a envisagé trois hypothèses :

Première hypothèse : Formation intermédiaire de métatungstate qui donnerait ensuite du paratungstate A. Cette hypothèse est à écarter; en effet, l'étude de la cinétique de décomposition du métatungstate en

paratungstate A dans les mêmes conditions nous a donné une réaction du premier ordre par rapport au métatungstate, dont le temps de demi-réaction est de 8 jours ($k = 8,6,2.10^{-2}$ jours^{-1}) à 50°C.

Deuxième hypothèse : Formation intermédiaire de ψ-métatungstate.

Troisième hypothèse : Transformation directe en paratungstate A.

Pour trancher entre ces deux dernières hypothèses, nous avons étudié la cinétique de décomposition du ψ-métatungstate en paratungstate A au même pH. Nous avons trouvé une constante de vitesse de $1,77.10^{-2}$ mn^{-1} et un temps de demi-réaction de 1 mn 30 s à 50°C (39 mn à 20°).

Selon la seconde hypothèse c'est donc la réaction tungstate X → ψ-métatungstate qui déterminerait l'ordre global. Vraisemblablement cette réaction ne fait pas intervenir les ions OH^-. Effectivement la constante de la réaction globale tungstate X → paratungstate A est indépendante des ions OH^-, ce qui ne serait probablement pas le cas dans la troisième hypothèse.

La seconde hypothèse est donc la plus plausible.

Cinétique de transformation du tungstate Y (4) en tungstate X dans HCl 0,1 N. — En plus du processus de réaction indiqué plus haut et qui nous a permis de le mettre en évidence, le tungstate X intervient également dans la réaction de décomposition du tungstate Y en milieu acide chlorhydrique 0,1 N. Dans les conditions indiquées sur la figure 3, on observe le point isobestique des spectres ultraviolets du tungstate Y et du tungstate X. L'étude de la loi cinétique nous a permis de conclure à une réaction du premier ordre par rapport au tungstate Y. La constante en est de $6,4.10^{-2}$ h^{-1} et le temps de demi-réaction 10 h 45 mn.

La réaction se fait sans passage par le ψ-métatungstate, en effet cela supposerait une étape ψ-métatungstate → tungstate X de vitesse supérieure à la réaction globale et il n'en est rien.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) P. Souchay, *Ann. Chim.*, (11), 18, 1943, p. 61 et 169.
(2) C. M. Wolff et J. P. Schwing, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1496.
(3) B. Charreton, F. Chauveau, G. Bertho et P. Courtin, *Chimie analytique*, 47, n° 1, janvier 1965.
(4) F. Chauveau, M. Boyer et B. Le Meur, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 479.

(Laboratoire de Chimie IV,
8, *rue Cuvier, 75-Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition du nitrate de lanthane à l'air et sous vapeur d'eau.* Note (*) de MM. **Marc Daire** et **Patrice Lehuede**, présentée par M. Georges Chaudron.

La décomposition de $La(NO_3)_3$ entre 200 et 700°C conduit à l'oxyde La_2O_3, par l'intermédiaire de $LaONO_3$ sous atmosphère d'air, mais par l'intermédiaire de deux composés $La(OH)_2NO_3$ et La_2O_3, 2 $La(OH)_2NO_3$ sous atmosphère de vapeur d'eau.

Parmi les méthodes générales de préparation des composés d'oxydes de terres rares et d'oxydes de métaux de transition, la décomposition thermique des nitrates est une méthode simple et rapide. S'il est bien connu que la décomposition des nitrates de lanthane conduit, dans son stade final, à l'oxyde La_2O_3, la nature des produits intermédiaires et leur température de formation semblent varier avec les conditions expérimentales choisies [(1), (2), (3)]. Dans le cadre d'une étude plus générale de la décomposition de mélanges de nitrates, il était donc intéressant de préciser les différents stades de la décomposition de $La(NO_3)_3$, en particulier sous air et sous vapeur d'eau.

Le nitrate anhydre a été obtenu par action de l'acide nitrique sur La_2O_3, et décomposition de l'hexahydrate à une température inférieure à 200°C (3). La transformation des nitrates de lanthane a été étudiée, d'une part à l'aide d'une thermobalance (vitesse de chauffe : 50°C/h), d'autre part en maintenant, pendant un temps donné, une masse connue de produit à différentes températures. La nature des composés formés a été déterminée par analyse aux rayons X, et par dosage du lanthane (4), de l'azote et de l'hydrogène.

La figure représente la variation de la perte de poids des échantillons initiaux, en fonction de la température. Nous mettons en évidence que la décomposition thermique à l'air conduit sans ambiguïté à $LaONO_3$. Nous noterons, en accord avec Wendlandt (3), que la décomposition en $LaONO_3$ à la thermobalance (courbe 1) est rapide entre 450 et 500°, et que la transformation en La_2O_3 ne peut être considérée comme totale que vers 700°. Par contre, l'étude point par point tend à montrer que $LaONO_3$ présente une certaine instabilité; en effet, alors que la variation de poids, en fonction de la température, obtenue lors de recuits de 2 h (courbe 2), présente un palier vers 400°C, il n'est plus possible d'obtenir $LaONO_3$ pur, si l'on augmente la durée des recuits (courbe 3). De plus, nous noterons que la transformation de $La(NO_3)_3$ en $LaONO_3$ a lieu à une température beaucoup plus basse en régime statique qu'en régime dynamique. Enfin il convient de remarquer que la formation de $LaONO_3$ à l'air est rapide, à une température légèrement supérieure à 366°C, température de fusion (5) de $La(NO_3)_3$.

Le tableau reproduit les valeurs des distances interréticulaires observées dans le cas de $LaONO_3$. Si l'on fait abstraction d'une raie ($d = 2{,}401$), qui pourrait appartenir à une impureté, toutes les réflexions peuvent être indexées dans le système cubique avec une maille de $9{,}24_4$ Å contenant 8 molécules.

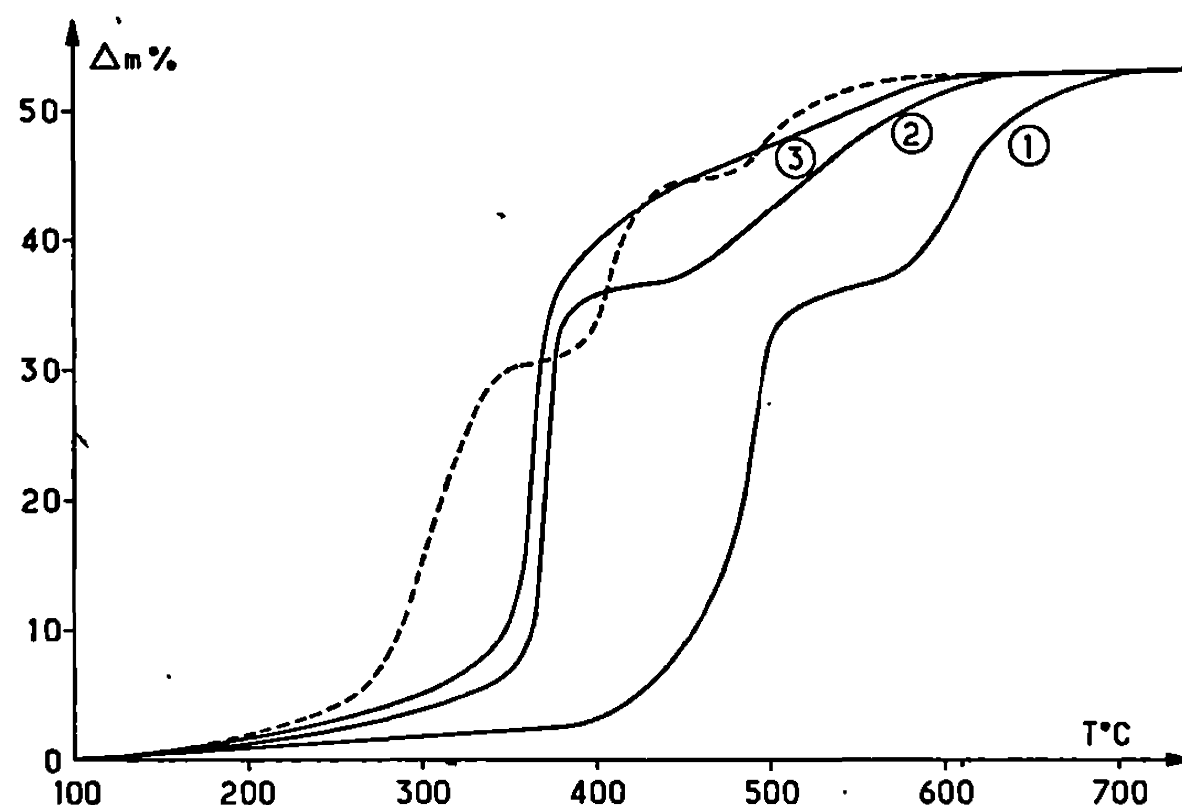
TABLEAU.

$LaONO_3$.		$La(OH)_2NO_3$.		La_2O_3, $2La(OH)_2NO_3$.	
$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.
13	$9{,}28_8$	45	$6{,}56_4$	43	$9{,}85_2$
53	$3{,}77_7$	58	$3{,}61_2$	8	$4{,}90_1$
76	$3{,}08_3$	83	$3{,}42_9$	100	$3{,}40_3$
90	2,923	47	$3{,}26_9$	38	$3{,}27_6$
56	2,787	41	$3{,}15_7$	26	$3{,}16_8$
22	2,585	34	2,984	68	3,018
28	2,472	100	2,758	51	2,698
11	2,401 ?	61	2,424	12	2,459
8	2,305	39	2,296	9	2,257
50	2,118	81	2,108	45	2,127
100	2,063	27	2,087	94	2,021
77	2,015	98	2,040	42	1,980
100	1,812	44	1,948	11	1,935
91	1,717	72	1,868	12	1,870
15	1,690	34	1,802	21	1,804
21	1,585	25	1,781	39	1,739
9	1,564	25	1,775	41	1,721
24	1,542	33	1,739	14	1,708
62	1,460	30	1,735	24	1,680
49	1,442			20	1,632
44	1,360			20	1,619
74	1,318			17	1,563
64	1,304			14	1,465
				8	1,344
				27	1,317
				10	1,301
				18	1,289

La décomposition des nitrates de lanthane sous vapeur d'eau a été réalisée en maintenant 2 h des échantillons à différentes températures (*fig.*, courbe en pointillé). Dans ces conditions, si le produit final de la décomposition reste La_2O_3, $LaONO_3$ n'apparaît plus comme produit intermédiaire. La réaction de décomposition débute à température inférieure à celle qui a été mise en évidence sous air; en particulier nous n'observons plus la fusion du nitrate de départ. D'après nos analyses, le premier palier vers 350° correspondrait à un composé de formule $La(OH)_2NO_3$. Les clichés de poudre de ce produit (tableau) peuvent être indexés dans le système orthorhombique avec les paramètres $a = 8{,}26$; $b = 7{,}20$; $c = 10{,}75$.

Le second palier, repérable vers 450°C, est caractéristique d'un composé pur, suffisamment stable pour être étudié aux rayons X. La liste des distances interréticulaires de ce produit est donnée dans le tableau. Les analyses nous conduisent à proposer pour ce composé la formule La_2O_3, 2 $La(OH)_2NO_3$.

Nous avons donc confirmé que la décomposition du nitrate de lanthane à l'air conduit intermédiairement à $LaONO_3$. Par contre, nous n'avons pu mettre en évidence le composé La_2O_3,2 $LaONO_3$, signalé par Dutt [1].



Variation de la perte de poids des échantillons de $La(NO_3)_3$ en fonction de la température :

——— sous air (1, thermobalance; 2, recuit 2 h; 3, recuit 14 h);

- - - - - - sous vapeur d'eau (recuit 2 h).

La décomposition en régime statique en présence de vapeur d'eau conduit à deux produits hydroxylés pour lesquels nous proposons les formules $La(OH)_2NO_3$ et La_2O_3, 2 $La(OH)_2NO_3$. Enfin, cette modification de la nature des produits intermédiaires illustre l'influence de la vapeur d'eau sur les mécanismes de décomposition de $La(NO_3)_3$.

(*) Séance du 16 mars 1970.

(1) N. K. Dutt, *J. Indian Chem. Soc.*, 22, 1944, p. 97-101.
(2) K. C. Datil, R. K. Gosavi et C. N. R. Rao, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 1967, p. 155-160.
(3) W. W. Wendlandt, *Anal. Chim. Acta*, 15, 1956, p. 435-439.
(4) G. Brunisholz et R. Cohen, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 324.
(5) A. V. Nikolaev et A. A. Kolesnikov, *Fiz. Khim. Analiz*, 1963, p. 104-109, Tr. Yubileinoi Konf., Novosibirsk, 1960.

(*École Nationale supérieure de Chimie,*
Département Sciences des Matériaux,
1, *rue Biaise-Pascal,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des combinaisons de l'acide α-stannique et de deux bases organiques*. Note (*) de Mme **Simone Durand** et M. **Émile Masdupuy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par action de l'acide α-stannique sur une solution aqueuse soit de pipéridine, soit de méthyl-2 pipéridine ou α-pipécoline, peuvent être préparés des corps correspondant respectivement aux formules $7SnO_2, C_5H_{11}N, mH_2O$ et $8SnO_2, C_6H_{13}N, nH_2O$. Ce sont vraisemblablement des composés d'insertion de type moléculaire, l'acide étant la substance hôte, et la base la substance incluse.

Dans le cadre d'une étude générale des composés de l'acide α-stannique avec les bases organiques, nous nous étions tout d'abord intéressés à l'action de cet acide sur la pipérazine [1]. Le présent travail a trait à l'action du même acide sur deux autres bases organiques, la pipéridine d'une part, et l'un de ses dérivés, la méthyl-2 pipéridine ou α-pipécoline d'autre part; ces bases, comme la pipérazine, sont relativement fortes (constantes de basicité $1,3.10^{-3}$ et $9,6.10^{-4}$ respectivement, à 25°C).

Les conditions dans lesquelles nous les avons fait agir sur l'acide α-stannique sont analogues à celles que nous avions utilisées dans le cas de la pipérazine : dissolution, à la température ordinaire, dans une solution aqueuse de base, de l'acide fraîchement préparé, les rapports molaires SnO_2/base variant de 3 à 0,5; conservation à la température ordinaire, pendant trois à cinq semaines, de la solution obtenue; concentration de cette solution au bain-marie, à une température ne dépassant pas 40°C et sous le vide d'une trompe à eau, jusqu'à ce que son volume soit réduit de moitié; aucune précipitation n'est alors observée. La solution restante est versée, après refroidissement, dans de l'acétone, ce qui provoque l'apparition immédiate d'un précipité blanc. Celui-ci est séparé par filtration, puis lavé à l'acétone. Pour éliminer l'acétone qu'il a retenue, on le maintient d'abord sous vide pendant 6 à 8 mn, puis à l'air pendant 3 à 5 h. On le dessèche ensuite partiellement en le maintenant pendant 1 h 30 mn dans un dessiccateur à $CaCl_2$, sous la pression atmosphérique.

Les produits que nous avons ainsi préparés se présentent sous la forme d'une poudre blanche, peu hygroscopique, assez stable à l'air, amorphe aux rayons X et résistant aux essais de cristallisation. Leur solubilité dans l'eau dépend, d'une part de la manière dont ils ont été partiellement desséchés (d'où le mode opératoire précis indiqué ci-dessus), d'autre part du temps de contact entre l'acide α-stannique et la base. Il faut un temps de contact de trois à cinq semaines, entre l'acide et la base, pour que les produits préparés soient entièrement solubles dans l'eau.

Les pourcentages d'azote, de carbone, d'hydrogène dans ces produits ont été déterminés par les méthodes habituelles de la microanalyse orga-

TABLEAU I.

Rapport molaire $\frac{SnO_2}{\text{pipéridine}}$ utilisé pour les préparations.	Composition des produits obtenus. % de SnO_2.	% de pipéridine.	% d'eau fixée.	Rapport molaire $\frac{SnO_2}{\text{pipéridine}}$.	Rapport molaire $\frac{SnO_2}{H_2O}$.
0,5	80,2	6,62	13,5	6,8	0,71
1	80,2	6,69	13,1	6,8	0,73
2	79,8	6,32	13,3	7,1	0,71
3	79,7	6,32	12,9	7,1	0,74
Composition moyenne pour 13 préparations...	80,0	6,45	13,2	7,0	0,72

TABLEAU II.

Rapport molaire $\frac{SnO_2}{\alpha\text{-pipécoline}}$ utilisé pour les préparations.	Composition des produits obtenus. % de SnO_2.	% de α-pipécoline.	% d'eau fixée.	Rapport molaire $\frac{SnO_2}{\alpha\text{-pipécoline}}$.	Rapport molaire $\frac{SnO_2}{H_2O}$.
0,5	80,1	6,87	13,1	7,8	0,73
1	80,2	6,51	12,8	8,1	0,75
2	79,9	6,38	13,4	8,2	0,71
3	79,9	6,44	13,8	8,1	0,69
Composition moyenne pour 13 préparations...	80,0	6,44	13,3	8,2	0,72

nique. L'étain y a été dosé sous forme de SnO_2. Du pourcentage d'azote pouvait être déduite la teneur en pipéridine ou en α-pipécoline du produit. Le pourcentage trouvé pour le carbone s'est montré, aux erreurs expérimentales près, égal à ce qu'il est dans la base organique utilisée, ce qui montre que l'acétone de lavage a été totalement éliminée des produits préparés. Le pourcentage d'hydrogène fourni par l'analyse a toujours été par contre nettement supérieur à celui qui correspond à la composition de la base. L'excédent d'hydrogène, par rapport à cette composition, provient d'une part de l'eau entrant dans la constitution de l'acide α-stannique $(SnO_2, H_2O)_x$, d'autre part de celle qui a pu être retenue par le produit. Nous l'avons utilisé pour le calcul du pourcentage de l'eau totale.

La moyenne des résultats que nous avons obtenus pour diverses valeurs du rapport molaire SnO_2/base utilisé pour les préparations, ainsi que la moyenne de tous les résultats obtenus pour une même base, figurent dans les tableaux ci-dessus.

De l'examen de ces tableaux résulte que la composition des corps obtenus, à partir de l'une ou de l'autre base, demeure pratiquement la même, aux erreurs d'analyse près, lorsque le rapport molaire SnO_2/base utilisé pour la préparation varie de 0,5 à 3. Elle peut être représentée par les formules $7\,SnO_2$, $C_5H_{11}N$, $m\,H_2O$, m étant voisin de 10, pour

le dérivé pipéridinique, et 8 SnO_2, $C_6H_{13}N$, nH_2O, n étant voisin de 11, pour le composé formé à partir de l'α-pipécoline.

La différence relative aux coefficients qui interviennent dans les formules suivant que les produits sont préparés à partir de la pipéridine ou à partir de l'α-pipécoline, paraît être sans rapport avec la constante de basicité de la base, mais semble en relation étroite avec la grosseur de la molécule organique, comme l'indique une étude en cours relative à l'action de l'acide α-stannique sur les amines primaires, secondaires, ou tertiaires. Si on adopte pour cet acide la formule cyclique proposée d'abord par Kleinschmidt (²), puis par Sisley et Meunier (³), on peut supposer que se forment des composés d'inclusion de type moléculaire, l'acide α-stannique étant la substance hôte, et la base la substance incluse.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(¹) S. Durand et E. Masdupuy, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1063.
(²) A. Kleinschmidt, *Monatsh.*, 39, 1918, p. 149.
(³) P. Sisley et L. Meunier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1932, p. 939.

*(Faculté des Sciences de Toulouse,
Département de Chimie inorganique,
38, rue des Trente-Six Ponts,
31-Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la conductivité électrique du sulfure de cuivre I à haute température.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Delmaire, Henri Le Brusq, Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude des relations entre la conductivité électrique $C_{Cu_{2-x}S}$ du sulfure cuivreux non stœchiométrique et l'écart x à la stœchiométrie à partir des variations isothermes de la résistance électrique d'un fil polycristallin de sulfure en fonction de la pression partielle de soufre d'équilibre. Entre 600 et 825°C, la loi $C_{Cu_{2-x}S} = kx + B$ est vérifiée dans une grande partie du domaine d'existence du sulfure. La conductivité électrique du sulfure cuivreux ne dépend que de la composition car les constantes k et B sont indépendantes de la températures. $Cu_{2-x}S$ possède une conduction de type p de caractère semi-métallique très marqué.

Le sulfure de cuivre I, composé non stœchiométrique par défaut de métal, est généralement noté $Cu_{2-x}S$, x représentant l'écart de composition par rapport à la formule stœchiométrique $Cu_{2,0}S$. Son domaine d'existence défini par une relation du type $f(x, T, p_{S_2}) = 0$ a été déterminé par Rau [1]. Sa conductivité électrique $C_{Cu_{2-x}S}$ a déjà été mesurée sur des échantillons

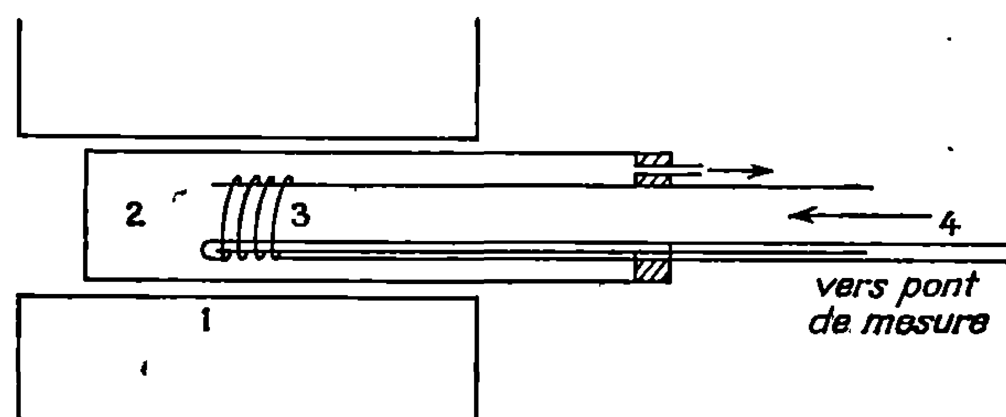


Fig. 1. — Appareil.

1 : Four laboratoire;
2 : Tube laboratoire;
3 : Fil de sulfure cuivreux obtenu par sulfuration d'un fil de cuivre dans l'hydrogène sulfuré;
4 : Fils d'or isolés dans des gaines de silice.

trempés, hors d'équilibre [(2), (3)]; l'ensemble des résultats antérieurs indique seulement une conduction de type p, variable avec x, et ne permet pas le calcul des relations isothermes entre $C_{Cu_{2-x}S}$ et x.

Ces relations ont été obtenues par l'étude des variations de la résistance électrique d'un fil polycristallin de sulfure cuivreux en équilibre, à température constante, avec diverses pressions partielles de soufre.

Le fil de sulfure est relié au pont de mesure par deux fils d'or. Les contacts sont excellents mais l'existence de composés Au-Cu fusibles limite notre étude vers les hautes températures ($\theta < 900$°C); de même, la stabilité de la molécule S_2 nous impose des températures supérieures à 600°C [4].

Les différentes pressions partielles de soufre sont réalisées en continu par des mélanges H_2-H_2S et calculées à l'aide des données thermodynamiques relatives à l'hydrogène sulfuré ([5]). Le dispositif expérimental (*fig.* 1) évite les condensations de soufre et permet la mise en équilibre de la phase gazeuse. Dans le domaine des pressions de soufre obtenues par cette méthode (de 10^{-2} à 10^{-6} atm à 700°C), la résistance électrique de $Cu_{2-x}S$ suit la loi $R_{Cu_{2-x}S} = R^0 . p_{S_2}^n$ (points • de la figure 2).

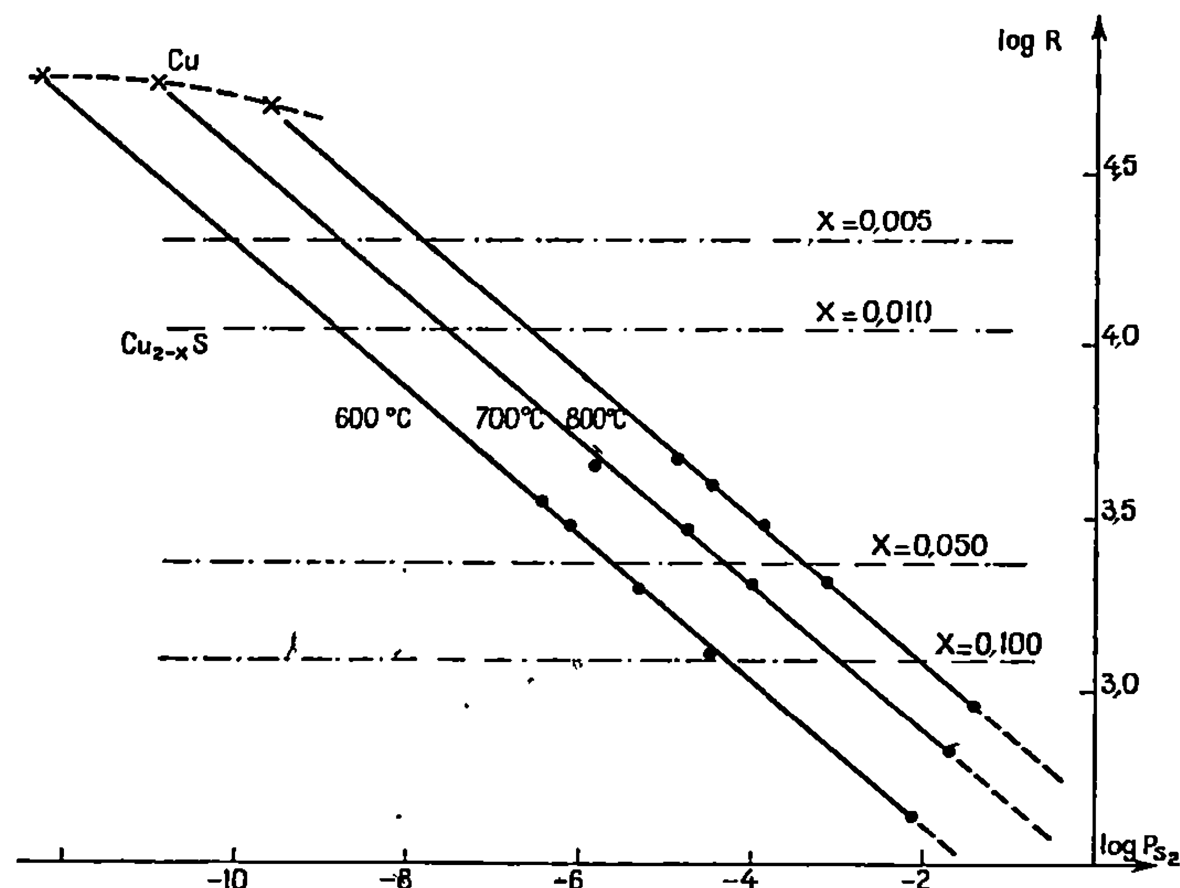


Fig. 2. — Variations isothermes de $R_{Cu_{2-x}S}$ en fonction de la pression partielle de soufre d'équilibre. Les résistances des sulfures d'isocomposition sont des constantes et sont représentées par des droites horizontales (traits discontinus).

Par réduction lente dans l'hydrogène, la résistance électrique de l'échantillon croît de façon progressive jusqu'à un maximum correspondant au sulfure $Cu_{2-x_{\lim}}S$ limite côté cuivre; la pression de soufre est celle de l'équilibre $Cu_{2-x_{\lim}}S \rightleftharpoons (2-x)\,Cu + 1/2\,S_2$ ([5]). On constate (points × de la figure 2) que ces valeurs expérimentales sont situées sur le prolongement des droites isothermes $\log R_{Cu_{2-x}S} = \log R^0 + n \log p_{S_2}$.

La loi $R_{Cu_{2-x}S} = R^0 . p_{S_2}^n$ est donc applicable à l'ensemble du domaine étudié.

Pour un échantillon de géométrie et d'état de frittage donnés, R^0 n'est fonction que de la température. La valeur de $n = -0{,}210 \pm 0{,}005$ est indépendante de la température; elle confirme le type p de la conductivité électrique et laisse prévoir une action complexe des défauts de structure dans le phénomène ([1]).

Ces résultats comparés à ceux de Rau ([1]) [par ailleurs vérifiés par une méthode thermogravimétrique originale ([6])], permettent d'établir les relations isothermes entre la conductivité d'un échantillon donné et l'écart x

à la stœchiométrie. Les courbes $1/R_{Cu_{2-x}S} = f(x)$ représentent à un facteur constant près, essentiellement lié à la géométrie du fil polycristallin, les variations de la conductivité électrique totale (7) (*fig.* 3); elles se superposent et admettent une équation unique

$$\frac{1}{R_{Cu_{2-x}S}} \simeq C_{Cu_{2-x}S} = kx + B = C_x + C_0,$$

avec $C_0 = B$, conductivité intrinsèque du sulfure cuivreux rigoureusement stœchiométrique (ce composé ne peut être obtenu car il est situé hors du

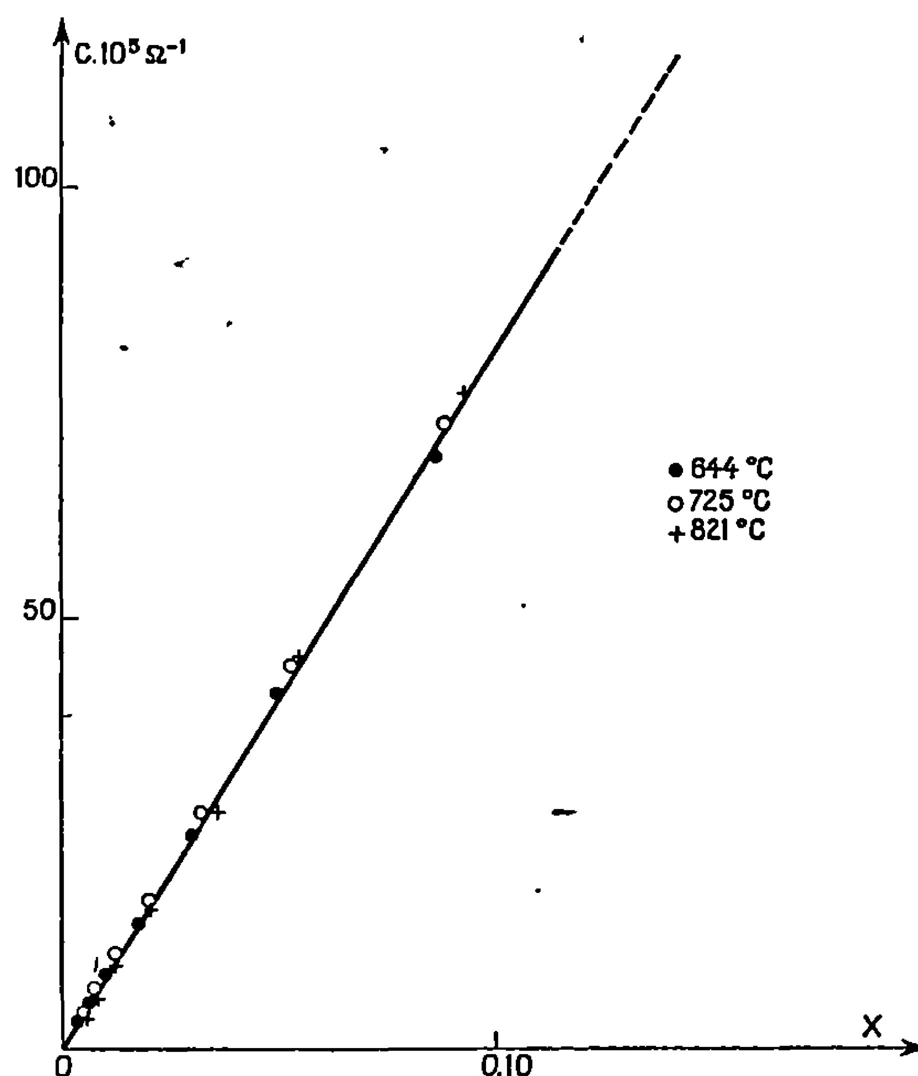


Fig. 3. — Variation de la conductivité électrique d'un échantillon donné en fonction de sa composition chimique à trois températures différentes. La loi $C_{Cu_{2-x}S} = kx + B$ est vérifiée avec k et B, constantes indépendantes de la température (ici $C_{Cu_{2-x}S} = 8.10^{-3}x + 10^{-5}$).

domaine de stabilité du sulfure cuivreux) et $C_x = kx$, conductivité due aux défauts.

Plusieurs oxydes non stœchiométriques vérifient des lois analogues [(7), (8), (9)]; ce sont des composés semi-conducteurs d'énergie d'activation de conduction élevée. Dans le cas présent, C_0 et k sont indépendants de la température quel que soit l'échantillon; il en est de même pour la conductivité d'un sulfure de composition donnée. Ceci montre que l'énergie de conduction E_a de la phase $Cu_{2-x}S$ reste très faible (E_a/RT est pratiquement nul aux erreurs de mesure près) dans le domaine des températures envisagées; par suite, la conductivité du sulfure cuivreux est ici de caractère semi-métallique très marqué.

A température constante, la loi $\log R_{Cu_{2-x}S} = \log R^0 - 0{,}210 \log p_S$, associe à chaque pression de soufre une valeur précise $R_{Cu_{2-x}S}$ pour un échantillon donné. Inversement, elle permet la détermination des pressions de soufre en équilibre entre 600 et 820°C avec un fil de sulfure cuivreux, par simple mesure de la résistance électrique. La pratique de ce dosage de soufre ou de mélanges H_2-H_2S, réalisée selon un principe déjà défini [(10), (11)], sera exposée dans une prochaine Note.

(*) Séance du 23 février 1970.

(1) H. Rau, *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press, 28, 1967, p. 903-916.

(2) T. Kamigaichi, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, A, 16, 1952, p. 325.

(3) G. B. Abdullav, Z. A. Aliyorova, E. H. Zamanova et G. A. Asedov, *Physica Status Solidi*, 26, 1968, p. 65.

(4) H. Braune, S. Peter et V. Neveling, *Z. Naturf.*, 6*a*, 1951, p. 32.

(5) J. F. Elliot et M. Gleiser, *Thermochemistry for steelmaking*.

(6) Travail en cours.

(7) F. Marion, *Thèse, Nancy*, 1955.

(8) A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966.

(9) Y. Wilbert, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1539.

(10) F. Marion et A. Duquesnoy, *Chimie analytique*, 44, 1962, p. 331-333.

(11) H. Le Brusq, J. J. Oehlig, J. P. Delmaire et A. Duquesnoy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3913-3916.

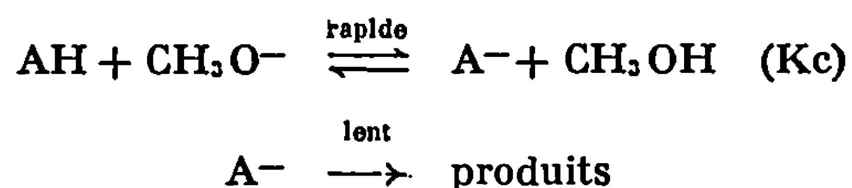
(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80-*Amiens, Somme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Accélération par effet de sel, de réactions dont le stade lent unimoléculaire est précédé d'un équilibre rapide acide-base.* Note (*) de Mmes Hélène Ginsburg, Geneviève Le Ny, M. Gérard Née et Mlle Bianca Tchoubar, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Il est montré que la cyclisation de l'ω-bromopropylmalonate de méthyle par CH_3O^- en milieu méthanolique subit un effet de sel positif beaucoup plus important que la transformation, dans des conditions semblables, de l'iodhydrine *trans* du cyclohexane en époxyde. Ces résultats joints à ceux obtenus précédemment sont interprétés et les accélérations observées sont attribuées à l'association du sel avec le méthanol.

Nous avons précédemment mis en évidence une accélération par effet spécifique de sel, d'une part de la transposition de Favorsky ([1]) et, d'autre part, de la réaction de Ramberg-Bäcklund ([2]), l'accélération de la première réaction étant plus importante que celle de la seconde.

Ces deux réactions ont des analogies de mécanisme : formation d'un anion au cours d'un prééquilibre rapide de type acide-base puis transformation de cet anion en produit intermédiaire ou en produits de réaction au cours d'un stade lent unimoléculaire.



$$AH + CH_3O^- \underset{}{\overset{\text{rapide}}{\rightleftharpoons}} A^- + CH_3OH \quad (Kc)$$

$$A^- \xrightarrow{\text{lent}} \text{produits}$$

Les accélérations observées ont été attribuées à un effet « desséchant » de sel qui se manifeste au niveau du prééquilibre en le déplaçant vers la droite (augmentation de Kc). Cette interprétation est fondée sur le fait que l'équilibre acide-base peut être fortement influencé en passant d'un solvant protique à un solvant aprotique lorsque les anions présentent des aptitudes différentes à être solvatés [([3]), ([4])].

On pouvait admettre par analogie que l'addition dans le méthanol d'un sel « desséchant » est susceptible de provoquer un phénomène semblable : l'association d'un sel avec le méthanol diminuant la disponibilité de celui-ci à solvater par liaison hydrogène les anions A^- et CH_3O^- de l'équilibre, la déstabilisation par désolvatation de CH_3O^- serait plus importante que celle de A^-.

Rappelons que l'effet « desséchant » de sel revient à une diminution de l'activité du méthanol, et il est connu que celle-ci diminue considérablement en présence de certains sels [([5]), ([6])]; or la constante de l'équilibre acide-base

exprimée en concentrations est reliée à la constante thermodynamique K_T par l'équation suivante :

$$Kc = K_T \frac{fAH}{fA^-} \frac{fCH_3O^-}{fCH_3OH}.$$

On voit nettement que Kc doit augmenter quand le coefficient d'activité du méthanol diminue ([7]).

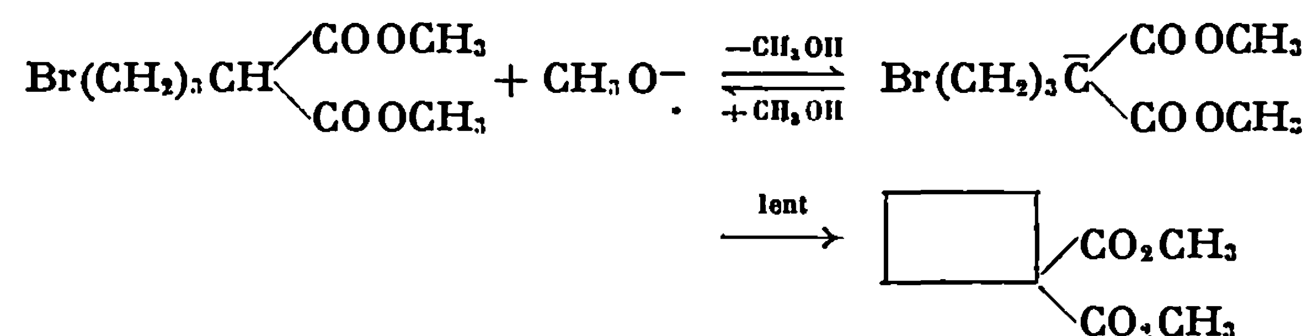
Partant de cette interprétation, nous avons supposé que d'autres réactions dont le mécanisme, tout comme la transposition de Favorsky citée ci-dessus et la réaction de Ramberg-Bäcklund, comporte comme premier stade un préequilibre rapide conduisant à un anion puis un stade lent unimoléculaire, seraient accélérées par effet spécifique de sel ([10]).

Nous avons supposé aussi que le degré de l'accélération provoquée par un sel donné à une concentration donnée doit dépendre de la nature du substrat AH : lorsque l'anion A^- est très différent de l'anion CH_3O^-, tant du point de vue de la grosseur que de la concentration de la charge, l'effet positif de sel va être important, dans le cas contraire, il sera faible.

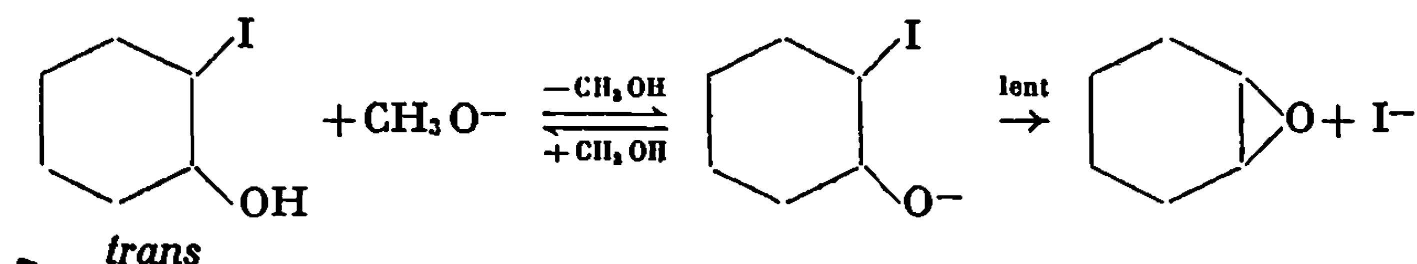
Afin de vérifier le bien-fondé de cette hypothèse, nous avons comparé les effets de sels obtenus lors de la transposition de Favorsky et de celle de Ramberg-Bäcklund avec les effets de sels sur deux autres réactions, à savoir la cyclisation de l'ω-bromopropylmalonate de méthyle en présence de méthylate de lithium dans le méthanol (réaction *a*) et la formation d'époxyde à partir de l'iodo-2 cyclohexanol *trans* également en présence de méthylate de sodium dans le méthanol (réaction *b*).

SCHÉMAS RÉACTIONNELS.

Réaction a :



Réaction b :



trans

Nous donnons dans les tableaux I et II les vitesses relatives observées au cours de la réaction *a* et de la réaction *b*.

TABLEAU I.

Réaction a : Vitesses relatives de réaction de l'ω-bromopropylmalonate de méthyle (concentration initiale 0,0522 M) avec le méthylate de lithium (concentration initiale 0,0675 M) dans le méthanol en absence et en présence de sels à 30°.

	Sel ajouté ($M.l^{-1}$).	Vitesses relatives.
	0	1 (*)
LiBr....................	2,92	25
$LiClO_4$..................	4	1,3 ([8])

(*) k_{exp} en $l.mole^{-1}.s^{-1} = 8,56.10^{-5}$.

TABLEAU II.

Réaction b : Vitesses relatives de réaction de l'iodo-2 cyclohexanol (concentration initiale 0,01 M) avec le méthylate de sodium (concentration initiale 0,015 M) dans le méthanol à 0°.

	Sel ajouté ($M.l^{-1}$).	Vitesses relatives.
	0	1 (*)
NaI......................	2,1	2,1
$NaClO_4$..................	1,7	1,5 ([8])

(*) k_{exp} en $l.mole^{-1}.s^{-1} = 2,7.10^{-2}$.

Nous constatons donc pour ces deux réactions un effet de sel spécifique et la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour la transposition de Favorsky et la réaction de Ramberg-Bäcklund montre que l'importance de l'accélération est différente selon la réaction étudiée :

1° L'accélération est comparable pour la transposition de Favorsky et la réaction *a*. En effet, lorsque les deux réactions sont faites avec le méthylate de lithium dans le méthanol la transposition de Favorsky est accélérée huit fois pour une solution 2,9 en LiCl et la réaction *a* 25 fois pour une solution 2,9 en LiBr (et il a été observé sur la transposition de Favorsky que le bromure de lithium a un effet de sel légèrement supérieur à celui du chlorure de lithium). Rappelons que la réaction de Ramberg-Bäcklund est moins accélérée que la transposition de Favorsky [([1]), ([2])]. Or, la charge négative de l'anion formé au cours de cette réaction est moins délocalisée ([9]) que celle de l'anion énolate de la transposition de Favorsky.

2° La réaction *b* est la moins accélérée de toutes ces réactions (2,1 fois pour une solution 2,1 M en NaI et 3,4 fois pour une solution 1,7 M en NaI lors de la réaction de Ramberg-Bäcklund).

L'importance de l'accélération par effet de sel spécifique diminue donc lorsqu'on passe de réactions où l'anion intermédiaire a une charge très délocalisée (transposition de Favorsky et réaction *a*) à des réactions où l'anion formé a une charge de moins en moins délocalisée (réaction de Ramberg-Bäcklund puis réaction *b*).

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) J. Baliarda et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 582; J. Baliarda, *Thèse de 3e cycle*, Faculté des Sciences d'Orsay, juin 1969.

(2) H. Ginsburg, G. Le Ny, N. Tournois et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 339.

(3) B. W. Clare, D. Cook, E. C. F. Ko, Y. C. Mac et A. J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1911.

(4) D. J. Cram, *Fundamentals of carbanion chemistry*, Academic Press, 1965, chap. 1.

(5) G. F. Freeguard, R. B. Moodie et D. J. G. Smith, *J. Appl. Chem.*, 15, 1965, p. 179.

(6) F. Terrier, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 153.

(7) Il est probable que le rapport $f\mathrm{CH_3O^-}/f\mathrm{CH_3OH}$ augmente non seulement parce que $f\mathrm{CH_3OH}$ diminue mais aussi parce que $f\mathrm{CH_3O^-}$ croît. Quant au rapport $f\mathrm{AH}/f\mathrm{A^-}$, sa variation doit être faible, nous reviendrons ultérieurement sur ces questions.

(8) Il est bien connu que l'anion ClO_4 n'est pratiquement pas solvaté par liaison hydrogène; *voir* en particulier A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 163.

(9) D. J. Cram, *loc. cit.*, p. 75.

(10) Il est probable que dans le cas où le mécanisme de la transposition de Favorsky ne comporte pas de préequilibre, la réaction ne doit pas être accélérée par le sel.

(*Groupe de Recherches du C. N. R. S. n° 12,
2 à 8, rue Henri-Dunant,
94-Thiais,
Val-de-Marne.*)

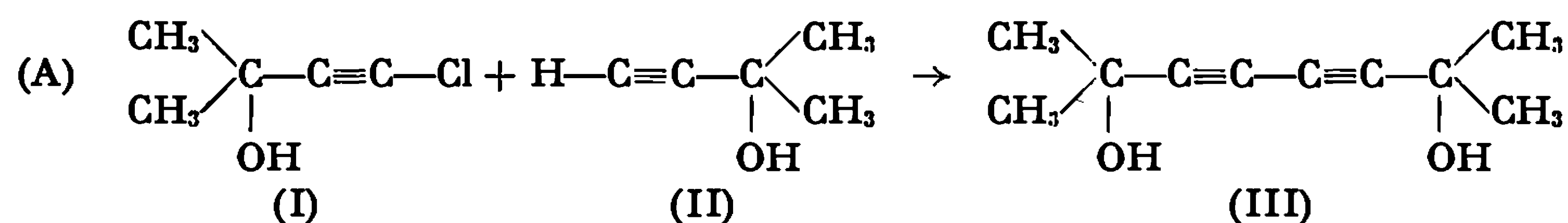
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique du couplage des chloro-1 alcynes avec les acétyléniques vrais.* Note (*) de MM. **Jean-Loup Philippe, Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Henri Normant.

Le couplage des chloro-1 alcynes avec les acétyléniques vrais se prête à une étude cinétique. La réaction, d'ordre 1, par rapport au cuivre et au dérivé chloré, n'admet pas d'ordre simple par rapport à l'acétylénique vrai. L'influence de la nature et de la quantité d'amine est étudiée.

Les couplages de Glaser et d'Eglinton ont été étudiés, leur examen cinétique a été effectué et plusieurs mécanismes ont été proposés [(1), (2)]. Aucune étude semblable n'a été faite pour le couplage des halogéno-1 alcynes avec les acétyléniques vrais.

Les études antérieures ont montré que les bromo-1 alcynes se prêtaient difficilement à un examen cinétique, alors que les chloro-1 alcynes réunissaient des conditions satisfaisantes à cet effet [(3), (4)].

La présente étude décrit les premiers résultats obtenus lors de la réaction de couplage du chlorométhylbutynol (I) avec le méthylbutynol (II).



Conditions opératoires. — Le mode opératoire général suivant a été utilisé sauf indications contraires figurant dans les tableaux :

A la solution suivante :

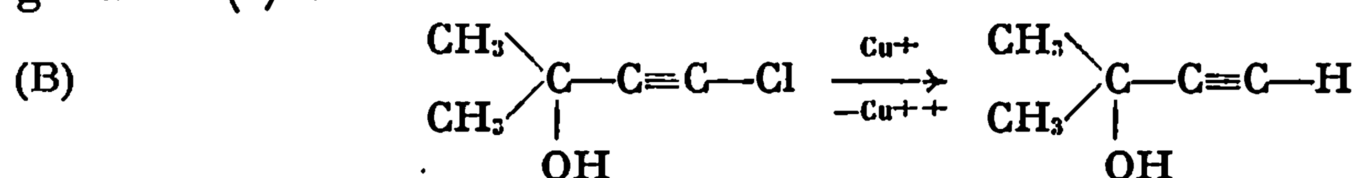
Acétylénique (II)	2,20 g	$2,6.10^{-2}$ moles
Éthylamine (en solution aqueuse à 33 %)	7,5 cm^3	5.10^{-2} »
CuCl	0,200 g	2.10^{-3} »
NH_2OH, HCl	0,125 g	$1,6.10^{-3}$ »
CH_3OH	5 cm^3	

on ajoute au temps 0 le dérivé chloré (I) : 2,90 g ($2,5.10^{-3}$ moles), la température étant maintenue à $25^o \pm 0,1^o$.

L'avancement de la réaction a été suivi par dosage argentimétrique des ions chlorure (5) après acidification par l'acide nitrique d'une partie aliquote.

La validité des résultats obtenus a été vérifiée lors des premiers essais par dosage des acétyléniques (I) et (II) restants par chromatographie en phase gazeuse après blocage de la réaction au cyanure de potassium et extraction, le toluène étant employé comme étalon interne. L'accord observé est inférieur à 3 %. La formation quantitative du diacétylénique (III) a aussi été estimée par extraction.

Enfin, il a été vérifié que la réaction secondaire (B) n'était pas gênante ([3]) :



La vitesse de cette réaction a été déterminée, dans les conditions réactionnelles, par réduction des ions cuivriques formés au moyen d'une solution titrée de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Le rapport [Vitesse réaction principale (A)] / [Vitesse réaction secondaire (B)] est de 80/1, donc la réaction secondaire peut être négligée à la précision du présent travail.

Résultats. — Ils sont donnés en vitesse de minéralisation du chlore, déterminée par mesure de la tangente à l'origine. Les valeurs v_0 indiquées dans les tableaux correspondent aux vitesses initiales exprimées en 10^3 moles $\times l^{-1} \times mn^{-1}$. Les concentrations c_0 notées dans les tableaux représentent les concentrations initiales exprimées en moles $\times l^{-1}$.

Ordre global. — Les différents essais de représentation de l'avancement de la réaction montrent que celle-ci n'admet pas d'ordre global simple.

t (mn)......	15.	30.	45.	60.	75.	90.	105.	135.	180.
$[Cl^-]$ (ion g/l)...	0,300	0,400	0,495	0,595	0,690	0,785	0,865	1,005	1,185

Ordres partiels. — La réaction est d'ordre 1 par rapport au cuivre^{I}, celui-ci étant employé en quantité catalytique.

$[CuCl]_0$.........	0,114	0,086	0,057	0,028
v_0.............	6,55	4,90	3,65	1,90

L'ordre est 1 par rapport au dérivé chloré (I).

I c_0......	1,96	1,40	1,12	0,70	0,40
v_0.......	7,57	6,55	4,50	3,12	1,80

Les résultats suivants montrent que l'ordre par rapport à l'acétylénique (II) n'est pas simple.

II c_0.....	2,96	2,08	1,48	1,00	0,74	0,53
v_0.......	3,62	4,80	6,55	8,50	9,70	10

Il faut souligner ici l'imprécision des mesures pour des concentrations faibles en acétylénique (II), due au fait que la réaction secondaire prend de l'importance quand la concentration en acétylénique vrai est faible devant celle du chloro-1 acétylénique (I).

INFLUENCE DE L'AMINE. — La nature de l'amine utilisée intervient considérablement sur la vitesse de la réaction.

Amine	CH_3NH_2.	C_2H_5—NH_2.	n-C_3H_7—NH_2.	i-C_3H_7—NH_2.
v_0	13,50	8,80	8,80	2,80
Pk_A (eau)	10,6	10,7	10,6	10,6

Amine	O N	t-C_4H_9—NH_2.	$(C_2H_5)_2NH$.	O N	$(C_2H_5)_3N$.
v_0	0,70	0,25	0,13	0,04	0
Pk_A (eau)	5,2	10,4	11	6,7	10,7

Solvant : méthanol λ.

On peut attribuer à l'amine deux rôles différents : neutralisation de l'hydracide formé et coordination de l'atome de cuivre^I (2). Le tableau précédent semble indiquer que le deuxième rôle est primordial pour la vitesse, vu les différences observées pour des amines de basicités à peu près égales mais d'encombrements différents.

Dans la zone étudiée, la concentration en amine influe sur la vitesse d'une façon analogue à celle observée par Bohlmann (6) pour les couplages d'acétyléniques vrais. L'ordre observé est 1 par rapport à l'amine.

C_2H_5—NH_2 c_0	0,7	1,4	2,1	2,8
v_0	0,55	0,90	1,35	1,70

$(C_2H_5)_3N$: 2,8 moles/l; (I), (II) : 0,85 mole/l; Cu^I : 2,5 %; solvant : méthanol.

ÉNERGIE D'ACTIVATION. — Elle a été évaluée en faisant varier la température entre 274° et 319°K. Sa valeur est de $E^{\neq} = 16$ kcal/mole.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) T. F. RUTLEDGE, *Acetylenic Compounds* (I), Reinhold, New-York, 1968.
(2) H. G. VIEHE, *Chemistry of Acetylenes*, M. Dekker, New-York, 1969.
(3) W. CHODKIEWICZ, *Ann. Chimie*, 2, 1957, p. 819.
(4) J.-L. PHILIPPE, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Tetrahedron Letters* (sous presse).
(5) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et S. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 298.
(6) F. BOHLMANN, H. SCHOENOWSKY, E. INHOFFEN et G. GRAU, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 794.

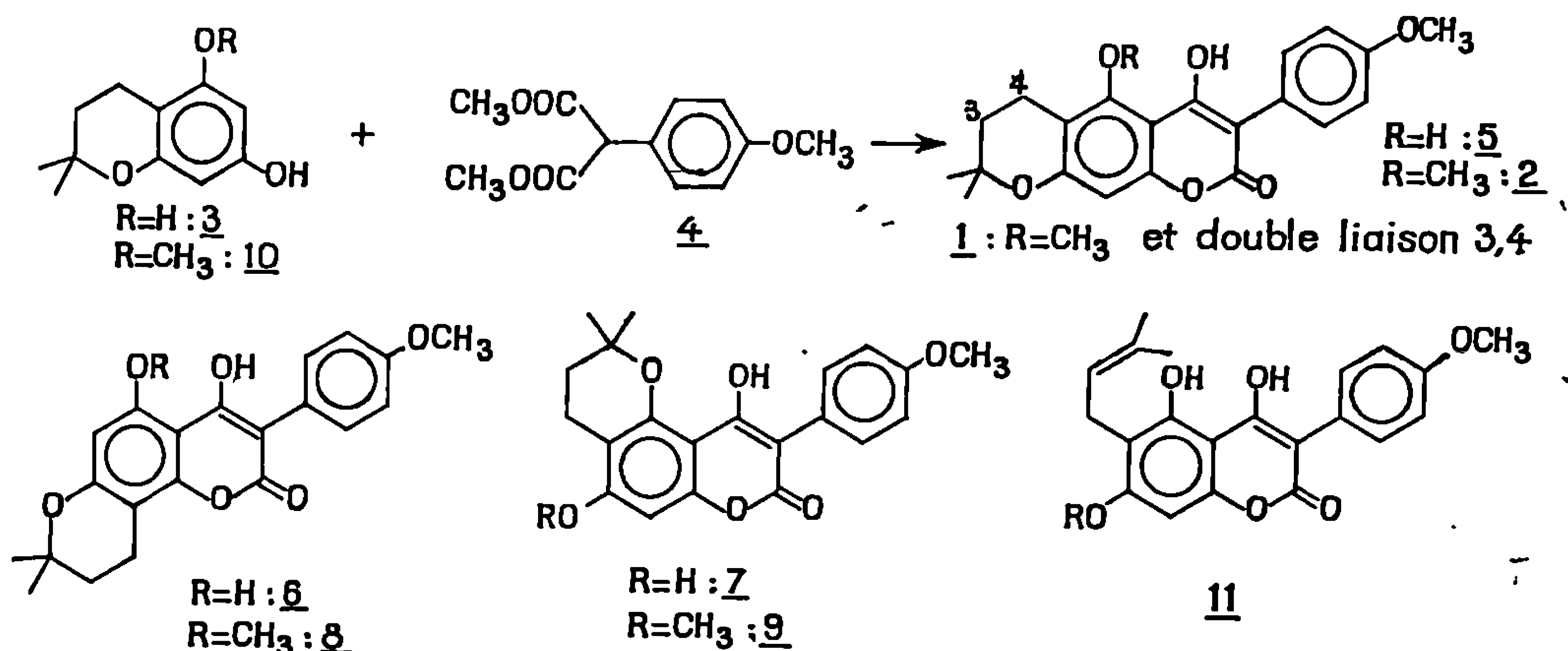
*(Laboratoire de Recherche
de Chimie organique,
E.N.S.C.P.,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acide robustique, phényl-3 hydroxy-4 coumarine naturelle extraite de* Derris Robusta. Note (*) de Mme **Christiane Mercier**, présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons, dans ce travail, la première synthèse d'un produit naturel isolé d'une légumineuse insecticide, *Derris Robusta*, l'acide robustique, phényl-3 hydroxy-4 coumarine possédant un noyau diméthyl-2.2 chromène. Ce produit a été obtenu par déshydrogénation du chromanne correspondant, dont la synthèse a pu être réalisée par application de la *réaction de Mentzer* en condensant le méthoxy-5 hydroxy-7 diméthyl-2.2 chromanne avec le *para*-méthoxyphénylmalonate de méthyle.

L'acide robustique fut isolé pour la première fois en 1942 d'une légumineuse insecticide, *Derris Robusta* [1] et sa structure 1 fut établie en 1964 [[2], [3]]. Dans le cadre de notre travail [4] sur la synthèse de nouveaux composés dérivant du noyau diméthyl-2.2 chromanne nous pouvions envisager la synthèse de l'acide dihydrorobustique 2 par application de la *réaction de Mentzer* puisque nous savons que la condensation d'un phénol avec un malonate substitué conduit à des hydroxy-4 coumarines [5].

La première *condensation thermique* envisagée entre le dihydroxy-5.7 diméthyl-2.2 chromanne 3 et un excès de *p*-méthoxyphénylmalonate de méthyle 4 peut théoriquement conduire à trois isomères 5, 6 et 7; une méthylation sélective de l'hydroxyle phénolique doit conduire aux trois acides dihydrorobustiques 2, 8 et 9 connus [3].



Cette condensation (effectuée pendant 15 h à 160-200° sous azote) donne, avec un bon rendement, un seul produit (F 261°, acétone). C'est l'acide desméthyl-α-isodihydrorobustique 6 décrit ici pour la première fois. Son dérivé monométhylé a pu être comparé à un échantillon d'acide α-isodihydrorobustique 8 envoyé par le Docteur Pelter.

TABLEAU (R. M. N.).

Référence interne T. M. S., solvant $CDCl_3$.

	Gemdiméthyle.	CH_2.	CH (chromène).	OCH_3.	OAc.	H arom. isolé.	H arom.
6......	1,45 s	1,94 t; 2,88 t; J = 7,5	–	4,03 s	–	6,58 s	7,18 d; 7,51 d; J = 9
6 (*)...	1,37 s	1,87 t; 2,93 t; J = 6,5	–	3,85 s	2,03 s; 2,30 s	6,48 s	6,95 d; 7,36 d; J = 9
8 (*)...	1,41 s	1,87 t; 2,91 t; J = 6,5	–	3,87 s; 3,89 s	2,12 s	6,36 s	7,02 d; 7,47 d; J = 9
9 (*)...	1,34 s	1,79 t; 2,66 t; J = 6,5	–	3,85 s; 3,89 s	2,08 s	6,51 s	6,96 d; 7,37 d; J = 9
2 (*)...	1,40 s	1,85 t; 2,83 t; J = 7	–	3,87 s; 3,92 s	2,18 s	6,78 s	7,08 d; 7,51 d; J = 9
1 (*)...	1,65 s	–	5,82 d; 6,83 d; J = 10	3,90 s; 3,92 s	2,18 s	6,83 s	7,09 d; 7,50 d; J = 9

(*) acétylé.

Acide desméthyl-α-isodihydrorobustique, 6. Ultraviolet : λ_{max}(EtOH), 226, 246 *i* et 323 nm. Infrarouge : ν_{max}(KBr), 3 450 (OH) et 1 644 (C=O) cm^{-1}. R.M.N. (*voir* tableau).

Dérivé diacétylé, 6 (*) *:* F 204° (bloc Maquenne). Ultraviolet : λ_{max}(EtOH), 262 et 324 nm. Infrarouge : ν_{max}(KBr), 1 780 (OAc) et 1 728 (C=O) cm^{-1}. R.M.N. (*voir* tableau).

Acide α-isodihydrorobustique acétylé, 8 (*) *:* F 227-228° (bloc Maquenne). Ultraviolet : λ_{max}(EtOH), 214, 260 et 342 nm. Infrarouge : ν_{max}(KBr), 1 762 (OAc), 1 728 (C=O) et 1 720 (C=O) cm^{-1}. R.M.N. (*voir* tableau).

N'ayant pu obtenir l'isomère linéaire à partir du chromanne dihydroxylé, nous avons envisagé de condenser le méthoxy-5 hydroxy-7 diméthyl-2.2 chromanne 10 avec le *p*-méthoxyphénylmalonate 4 en excès. Cette condensation (effectuée pendant 20 h à 170-200° sous azote) ne peut théoriquement donner que les deux isomères 2 et 9. Le traitement par l'éther du mélange réactionnel permet d'isoler un produit insoluble, chromatographiquement pur après une cristallisation dans l'éthanol et qui se forme en quantité prédominante. C'est l'acide β-isodihydrorobustique 9 dont le point de fusion et les spectres ultraviolet, infrarouge et de R.M.N. sont identiques à ceux décrits pat Johnson et Pelter ([3]). Les dérivés méthylé [décrit par Pelter ([3])] et acétylé ont pu être préparés et caractérisés.

Acide β-isodihydrorobustique acétylé, 9 (*) *:* F 205-207° (bloc Maquenne). Ultraviolet : λ_{max}(EtOH), 220, 254*i* et 338 nm. Infrarouge : ν_{max}(KBr),

1 750 (OAc), 1 710 (C=O), 1 360 et 1 375 (gemdiméthyle) cm^{-1}. R.M.N. (*voir* tableau).

La solution éthérée est constituée d'un mélange de cinq produits décelés par chromatographie sur couche mince de silice et dont les taches correspondantes ont pu être révélées par un composé diazoïque [6]. Parmi ces cinq taches, deux correspondent aux produits de départ et une troisième à l'acide β-isodihydrorobustique 9 à l'état de traces. Une chromatographie sur colonne de silice de ce mélange permet d'isoler, dans les premiers éluats au tétrachlorure de carbone, le *p*-méthoxyphénylmalonate 4 ainsi qu'un produit cristallisant dans l'alcool sous forme de petites aiguilles jaunes donnant une coloration avec le chlorure ferrique en solution alcoolique et que nous supposons, de ce fait, être l'isopenténylcoumarine 11; il y aurait eu ouverture du cycle chromanne avec formation d'une chaîne isopenténylе. Un tel exemple a déjà été signalé au cours de la condensation de ce même chromanne avec la méthoxy-6 éthoxycarbonyl-2 cyclohexanone par Guyot [7]. Ce produit a été isolé en quantité trop faible pour pouvoir en faire une étude approfondie.

L'élution par le tétrachlorure de carbone est poursuivie. Elle conduit à un produit cristallisant dans l'éthanol en petites aiguilles blanches très fines : son point de fusion et ses spectres ultraviolet, infrarouge et de R. M. N. sont identiques à ceux décrits par Johnson et Pelter [3] pour l'acide dihydrorobustique 2, obtenu par hydrogénation de l'acide robustique naturel. Ce produit a pu être acétylé et le dérivé monoacétylé obtenu caractérisé par R.M.N. (*voir* tableau).

Le traitement par le N-bromosuccinimide de l'acide dihydrorobustique acétylé (en quantités équimoléculaires et au reflux dans le tétrachlorure de carbone pendant 18 h en présence de traces de peroxyde de benzoyle) provoque en une seule étape l'apparition de la double liaison sur le noyau chromanne pour donner l'acide robustique acétylé qui cristallise dans le mélange éthanol-eau en fines aiguilles blanches. L'apparition de cette double liaison, caractérisée en R. M. N. par deux doublets, provoque le déplacement vers les champs faibles du pic correspondant au groupement gemdiméthyle (*voir* tableau).

La désacétylation de l'acide robustique acétylé, effectuée dans la potasse méthanolique, donne l'acide robustique 1. La très faible quantité du produit obtenu ne nous a permis qu'une identification par chromatographie comparée avec l'acide robustique naturel envoyé par le Docteur Pelter.

Ainsi le méthoxy-5 hydroxy-7 diméthyl 2.2 chromanne, par condensation avec le *p*-méthoxyphénylmalonate de méthyle donne les deux isomères possibles. L'acide β-isodihydrorobustique est prédominant, ce qui montre que la position 8 du chromanne est favorisée dans cette condensation. L'isomère linéaire peut être isolé mais malheureusement en quantité très

faible. Cependant nous avons pu ainsi réaliser la première synthèse de l'acide dihydrorobustique et de son dérivé déshydrogéné : l'acide robustique naturel.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) S. HARPER, *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 181.

(2) A. P. JOHNSON, A. PELTER et M. BARBER, *Tetrah. Lett.*, 1964, p. 1267.

(3) A. P. JOHNSON et A. PELTER, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 606.

(4) C. MERCIER, *Thèse*, Paris, 1969.

(5) P. VERCIER, D. MOLHO et C. MENTZER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 17, 1950, p. 1248.

(6) R. PULVER et K. W. V. KAULIA, *Schweiz. med. Wochschr.*, 78, 1948, p. 956 et *Abstr. world Med.*, 5, 1949, p. 531 (*C. A.*, 46, 1952, 5729 *g*).

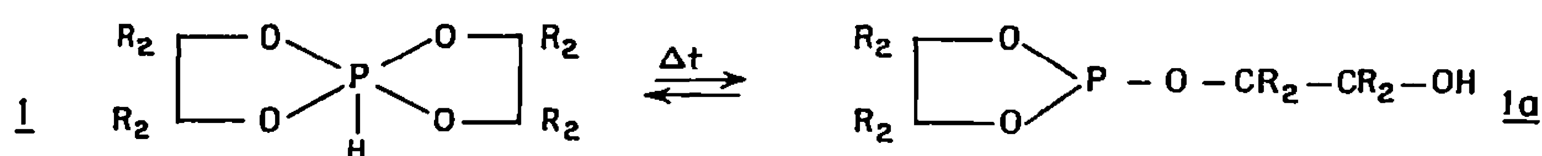
(7) M. GUYOT, *Thèse*, Paris, 1967.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum national d'Histoire naturelle, associé au C. N. R. S.,* 63, *rue de Buffon*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques propriétés des spirophosphoranes.* Note (*) de Mlle **Hélène Germa**, Mme **Michèle Willson** et M. **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

Les réactions de deux spirophosphoranes dérivant d'α-diols sur des alcools, des aminophosphines et des glycols donnent des indications sur leur stabilité et permettent d'une part d'expliquer l'impossibilité d'obtenir certains spirophosphoranes mixtes à l'état pur, par un type donné de transformation, et d'autre part justifie l'équilibre tautomère P_{III}—P_V que nous avions envisagé antérieurement.

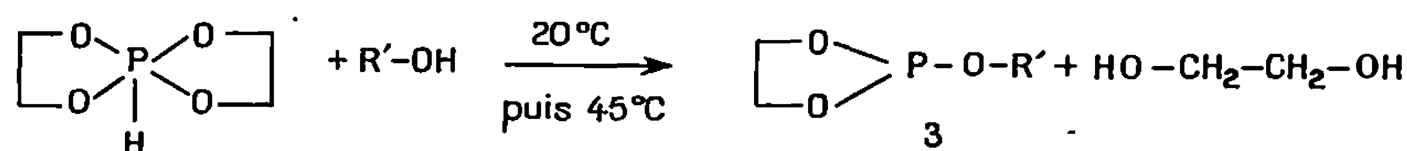
Dans notre travail antérieur [(1), (2)], nous avons envisagé l'existence d'un équilibre tautomère $P_{III} \rightleftharpoons P_V$ de certains spirophosphoranes pour expliquer leurs réactions. Cet équilibre a été étudié en infrarouge (3) et la R. M. N. de ^{31}P nous a permis de confirmer les variations observées des concentrations de 1 et 1 *a* en fonction de la température.



1 : R = H, $\delta^{31}P = + 25.10^{-6}$, $J_{P-H} = 830$ Hz; 1*a* : $\delta^{31}P = -138.10^{-6}$ (4).

2 : R = Me, la forme 2*a* correspondante n'a pu être décelée dans les expériences décrites ici.

Dans ce travail, nous comparons la stabilité des phosphoranes 1 et 2 et leurs réactions avec les alcools, les aminophosphines et les glycols.

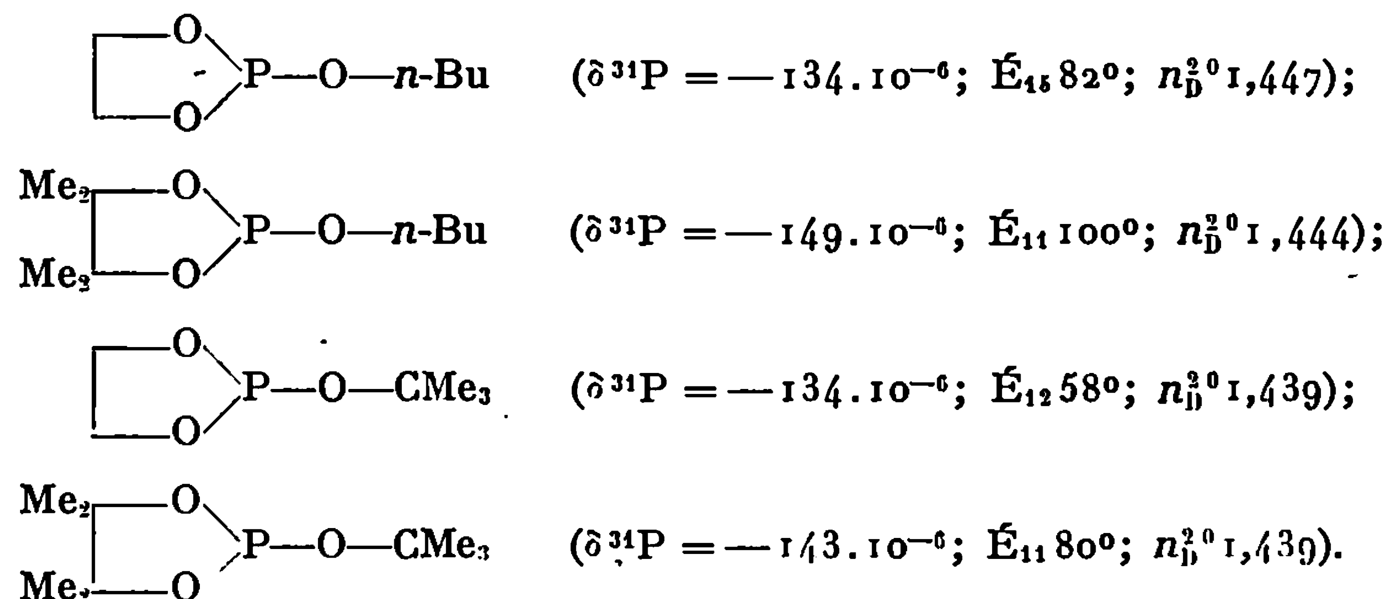


Après un certain temps de contact, apparaît en outre, un phosphonate 4, non identifié exactement, qui semble résulter d'une réaction secondaire de déshydratation (5).

R'.	% 1 restant.	% 3.	$\delta^{31}P(10^{-6})$.	% 4.	$\delta^{31}P(10^{-6})$.	J_{P-H} (Hz).
n-Bu.............	30	54	— 134	15	— 10	711
Me₃C.............	63	23	— 134	14	— 10,5	724

Pour le composé 2, la réaction ne se produit pas à froid; mais au bout de 14 h à 105°C, on obtient 86 % du phosphonate 5 (*voir* tableau) lorsque R'= *n*-Bu et 45 % lorsque R'= Me_3C.

Nous avons identifié les alcoxydioxaphospholanes 3 formés par comparaison avec les composés obtenus dans l'alcoolyse des diméthylaminodioxaphospholanes correspondants :

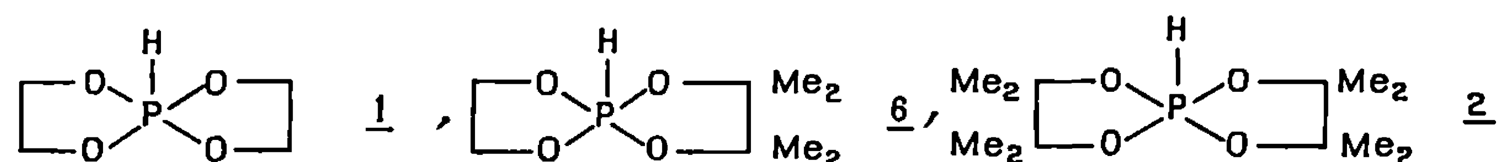


Quelques réactions « d'ouverture » des phosphoranes par les diméthylaminodioxaphospholanes conduisant à la formation de diphosphites (6) figurent dans le tableau. Ici encore nous voyons que le phosphorane 2 ne s'ouvre pas et se dégrade pour donner le phosphonate 5.

Enfin, nous avons suivi, par résonance magnétique nucléaire de ^{31}P, l'évolution d'un mélange de pinacol et de phosphorane 1. Nous avions, par ailleurs, déterminé sans ambiguïté les déplacements chimiques des composés purs intervenant dans cette réaction [(1), (2), (7)]. Dans une réaction mole à mole, nous avons obtenu :

en 17 h à 20°C l'ouverture partielle de 1 en 1 *a*;

en 2 h à 60°C, un mélange de glycol et de pinacol en présence des trois phosphoranes :



mélange qui évolue peu à température ambiante, mais qui, chauffé 16 h à 90°C, conduit au mélange de 2 et 6 uniquement avec, en faible proportion, leurs produits de dégradation.

Par réaction de deux moles de pinacol pour une de phosphorane 1, en 3 h à 60°C, la totalité de 1 a disparu pour donner uniquement 2.

De ces expériences, nous pouvons tirer quelques conclusions :

Le phosphorane 1, par élévation de température ou en présence d'un réactif, est en équilibre avec la forme ouverte 1 *a* alors que le phosphorane 2 ne se comporte ainsi dans aucun des cas étudiés. Ceci confirme notre hypothèse (1) selon laquelle la forme 1 *a* serait un intermédiaire de certaines réactions. Il semble donc que la structure P_V est stabilisée quand les cycles dioxaphospholanes sont substitués par des méthyles. La nature de l'effet

« stabilisant » (électronégativité et encombrement stérique du substituant) est en cours d'étude.

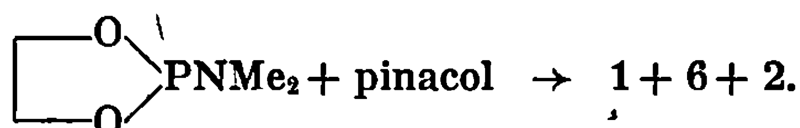
Remarquons, dans la dernière réaction, que le système évolue vers le phosphorane le plus substitué : le pinacol déplace le glycol pour donner un composé plus stable.

Réactifs		Produits obtenus	$\delta^{31}P$ (10^{-6})	%
1 O O P O H O	O PNMe₂ O	O PO OP O O O	−138	100
O O P O H O	Me O PNMe₂ O	O PO OP O Me O O	−138 −140 −144	51 29,5 20
O O P O H O	Me₂ O PNMe₂ Me₂ O	O PO OP O Me₂ O O Me₂	−138 −153	50 50
Me O O Me P O H O	Me O PNMe₂ O	Me O PO OP O Me₂ O Me O	−140 −141 −144	33 33 34
Me₂ O O Me₂ P Me₂ O H O Me₂	Me₂ O PNMe₂ Me₂ O	Me₂ O P O Me₂ O H 5	−16 J PH : 740 Hz	100

O PO O — δ ^{31}P − 138.10^{-6} ; Me O PO O — δ ^{31}P − 140.10^{-6}, − 144.10^{-6} ; Me₂ O PO Me₂ O — δ ^{31}P − 153.10^{-6}

Les déplacements chimiques sont comptés à partir du signal d'une solution à 85 % d'acide orthophosphorique.

Nous trouvons là aussi une explication possible de la raison pour laquelle dans un essai de synthèse du phosphorane 6 « mixte » nous avons obtenu un mélange des phosphoranes symétriques 1 et 2 et mixte 6 ([7]).



En effet, dès qu'une certaine quantité de phosphorane mixte 6 est formée, celui-ci peut agir sur le pinacol restant pour donner le composé 2 avec libération de glycol. Ce dernier, avec le diméthylaminodioxaphospholane non transformé, conduit alors au dérivé 1.

Ce travail est poursuivi pour être étendu au cas des phosphoranes dérivant des amino alcools.

(*) Séance du 6 avril 1970.

(1) R. Burgada et H. Germa, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 270.

(2) R. Burdaga, D. Houalla et R. Wolf, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 356.

(3) N. P. Grechkin, R. R. Shagidullin et G. S. Gubanova, *Isv. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Ser. Kim., 8, 1968, p. 1717.

(4) L'attribution de ce signal dans les mélanges réactionnels est justifiée par sa variation d'intensité au fur et à mesure que l'équilibre se déplace vers la gauche (variation d'intensité simultanée du signal de la forme 1).

(5) R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1735.

(6) R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347.

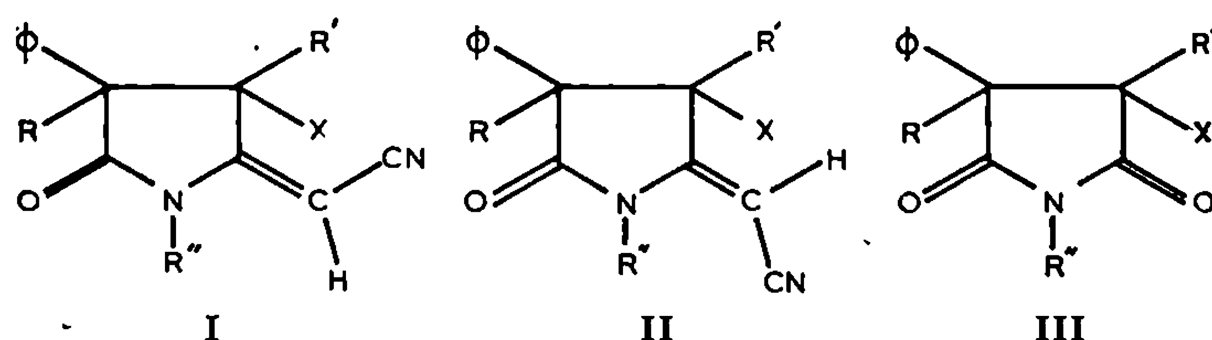
(7) M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 773.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,* 04, *Haute-Garonne,*
et
Laboratoire de Synthèse organique,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Horner avec les succinimides.* Note (*) de MM. **Claude Gadreau** et **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

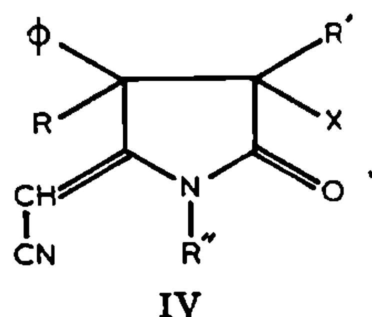
Les succinimides substitués, traités par l'anion cyanométhylphosphonate de diéthyle dans le DME conduisent au cyanométhylène-2 pyrrolidinones-5. L'orientation de la réaction est conditionnée par les effets stériques des substituants et la stéréosélectivité découle d'une équilibration des produits de la réaction en milieu basique.

Le remplacement d'un oxygène du N-méthylsuccinimide ou du phtalimide par un groupe éthoxycarbonylméthylène a été réalisé par la réaction de Wittig [1]. Nous montrons qu'il est possible de préparer des cyanométhylène-2 pyrrolidinones-5, I et II à partir des succinimides III par la réaction de Horner.



Les imides III sont traitées par l'anion du cyanométhylphosphonate de diéthyle dans le diméthoxyéthane à l'ébullition. L'orientation de la réaction est conditionnée par les effets stériques des substituants : seul, le carbonyle le plus éloigné des groupes Φ et R qui est le carbonyle le moins encombré est attaqué ($R' = X = H$; $R' = CH_3$, $X = H$ ou $R' = CH_3$, $X = CN$). Mis à part les cas des imides (III, $R' = CH_3$, $X = H$ ou CN) un seul des deux isomères géométriques prévisibles I et II est obtenu. Ces composés présentent, en infrarouge, un groupe nitrile conjugué ($\nu_{C\equiv N} = 2\,210\ cm^{-1}$).

Leurs structures sont établies par résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) lorsque X = H. En effet, les spectres de R. M. N. révèlent un couplage allylique (J = 2 Hz) entre le proton vinylique et le méthylène du cycle imide ou le proton X dans le cas où $R' = CH_3$, ce qui est en accord avec les structures I et II. L'isomère IV est donc exclu.



L'isomérisation photochimique dans le méthanol de l'isomère géométrique obtenu donne un mélange I + II. Leurs structures peuvent être

précisées sur la base des spectres de R. M. N. L'effet d'anisotropie magnétique du groupe nitrile conduit à attribuer le groupe R″ le plus déblindé à l'isomère II (qui possède le groupement CXR′ le plus blindé) et le groupe R″ le plus blindé à l'isomère I (qui possède le groupe CXR′ le plus déblindé) (tableau).

TABLEAU.

R	C_6H_5.	C_6H_5.	C_6H_5.	CH_3.	C_6H_5.
R′	H.	H.	CH_3.	H.	CH_3.
X	H.	H.	H.	H.	CN.
R″	CH_3.	C_6H_5.	CH_3.	CH_3.	CH_3.
Composés I	I *a*.	I *b*.	I *e*.	I *d*.	I *e*.
F (°C)	162	155	172	90-92	220
Rdt (%)	60	65	46 (***)	50	60 (***)
δR′ / δX	3,70	3,84	0,93	3,37	1,32
δX			4,08	3,18	
δR″	3,05	–	2,97	3,03	3,05
δ=CH	4,60	4,41	4,62	4,60	4,93
Composés II (*)	II *a*.	II *b*.	II *c*.	II *d*.	II *e*.
Rdt (%)	0	0	6	0	28
δR′ / δX	3,45	3,56	0,88	3,09	1,25
δX			3,74	2,95	
δR″	3,45	–	3,50	3,47	3,46
% II (**)	25	42	30	29	38

(*) Les composés II *a*, II *b*, II *c*, II *d*, préparés par isomérisation chimique, n'ont pas été purifiés. II *e* pur, fond à 170°C.

(**) Proportion de l'isomère II dans l'équilibre photochimique.

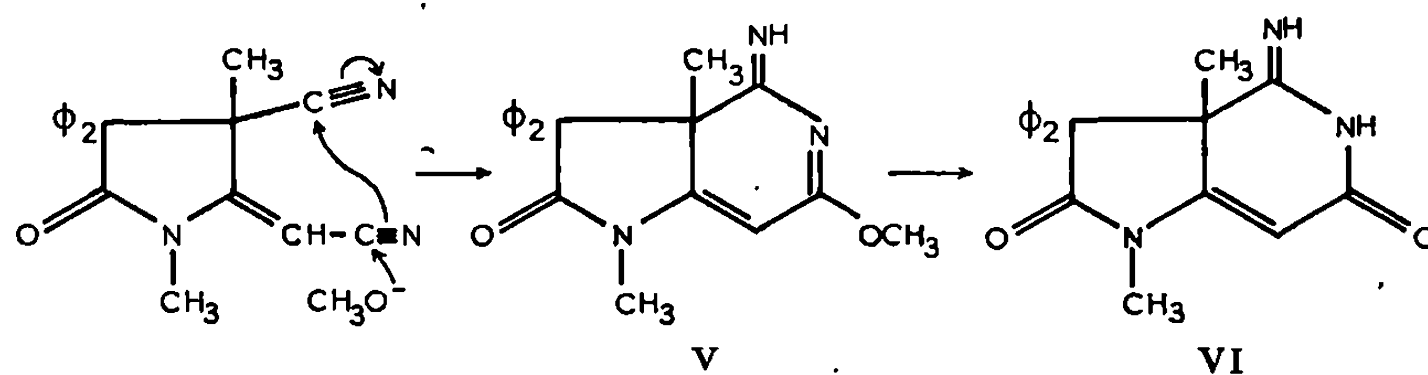
(***) Ce rendement correspond à un dosage par R. M. N., dans le mélange réactionnel contenant I + II + III.

Lorsque R′ = CH_3 et X = CN, le couplage allylique n'est plus observé. La structure des composés I *e* et II *e* est démontrée par une cyclisation entre les groupes nitriles sous l'action du méthylate de sodium, ce qui exclut la structure IV.

Dans ce cas, la réaction de Horner conduit aux deux isomères géométriques dans les proportions de 68 % (isomère I *e*) et 32 % (isomère II *e*). On peut isomériser photochimiquement I *e* et II *e* et inversement, ce qui montre bien qu'il s'agit d'isomères géométriques. Comme précédemment, la structure de ces isomères découle de l'effet de blindage du groupe CN sur R″ (tableau).

L'action du méthylate de sodium sur I *e* conduit à un dérivé de structure probable V, F 154°. Spectre infrarouge (nujol) : 3 270 cm^{-1} (ν_{NH}), 1736 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), 1650 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$) et 1630 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$). Spectre de R.M.N. : δC—CH_3 : 1,10; δN—CH_3 : 3,07; δO—CH_3 : 3,91 et δ = CH : 5,43.

L'hydrolyse de V par l'acide chlorhydrique concentré conduit au dérivé VI amphotère, F 260°. Spectre infrarouge (CCl_4) : 3 465 et 3 395 cm^{-1} (ν_{NH}), 1750 et 1695 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), 1672 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$) et 1617 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$); R. M. N. : $\delta C-CH_3$: 1,35; $\delta N-CH_3$: 3,02 et $\delta = CH$: 5,56.



L'hydrolyse ne touche donc pas le groupe imine, ce qui s'explique par sa position encombrée. Un tel phénomène a déjà été observé dans des séries voisines ([2]). Il en résulte que l'attaque de l'ion méthylate porte bien sur le nitrile conjugué.

La stéréochimie de la réaction dépend de la stabilité de la bétaïne intermédiaire [([3]), ([4])] et de la nature du solvant [([5]), ([6])].

Toutefois, les résultats que nous obtenons résultent d'une équilibration sous l'action de l'anion cyanométhylphosphonate. En effet, en traitant un mélange riche en isomère II, par l'anion cyanométhylphosphonate dans le DME à l'ébullition, dans les conditions de la réaction, on obtient le même mélange (I + II) que celui qui est obtenu dans la réaction de Horner (c'est-à-dire l'isomère pur I si X = H et 32 % si R″ = CH_3 et X = CN).

(*) Séance du 13 avril 1970.

([1]) W. Flitsch et H. Peters, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1161.
([2]) G. Barret et A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4594.
([3]) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, 1966, p. 207.
([4]) G. Jones et R. F. Maisey, *Chem. Comm.*, 1968, p. 543.
([5]) E. J. Corey et G. T. Kwiatkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6816.
([6]) J. Seyden-Penne et G. Lefebvre, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 48.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences,* B.P. n° 25 A, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexes entre les halogénures de triéthyl et de tétraéthylammonium et le chloroforme.* Note (*) de M. **Pierre Boule**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence de complexes cristallisables de l'iodure de triéthylammonium, du chlorure et du bromure de tétraéthylammonium avec le chloroforme. Ces complexes, non isolables, ont été étudiés par mesure de tension de vapeur isotherme.

Mise en évidence. — La solubilité des halogénures de triéthylammonium (Et_3NHX) et de tétraéthylammonium (Et_4NX) dans le chloroforme ($CHCl_3$) possède des valeurs très différentes. Voici les valeurs obtenues, exprimées en nombre de moles de $CHCl_3$ nécessaire pour dissoudre une mole de Et_3NHX ou Et_4NX :

	20°	61-62°		0°.	61-62°.
Et_3NHCl	10	10	Et_4NCl	640	$\leq 2,5$
Et_3NHBr	10	10	Et_4NBr	170	5
Et_3NHI	2,4	1,3	Et_4NI	≥ 1300	≥ 1300

Et_4NI est pratiquement insoluble.

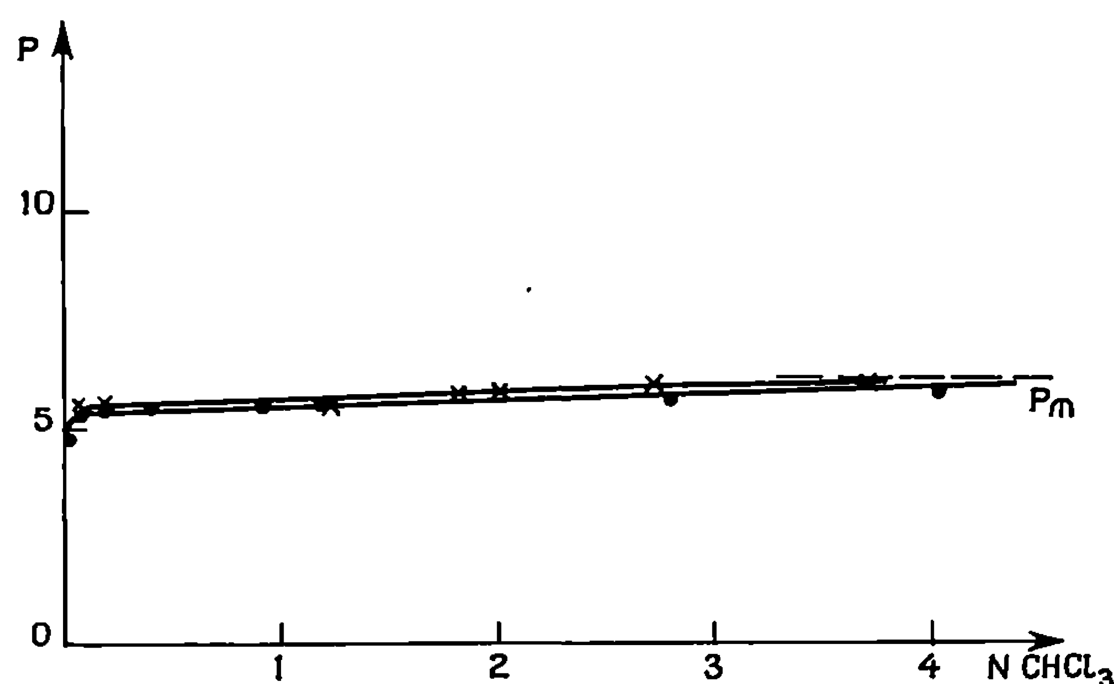


Fig. 1. — Et_3NHCl et Et_3NHBr à 0°.

Par refroidissement d'une solution saturée en Et_4NCl, il précipite un complexe cristallisé en aiguilles. Le phénomène est analogue quand on refroidit à 0° une solution de Et_4NBr saturée à 20° mais au dessus de la température ambiante, on obtient un complexe en paillettes. Ces complexes instables à l'air et non isolables ont une forte tension de vapeur de décomposition.

Et_3NHI donne aussi lieu à un complexe avec le chloroforme mais uniquement au-dessous de la température ambiante.

Isotherme de tension de vapeur. — Pour établir la stœchiométrie des composés mis en évidence, nous avons tracé les isothermes de tension de vapeur : partant d'une quantité donnée de Et_3NHX ou Et_4NX, nous

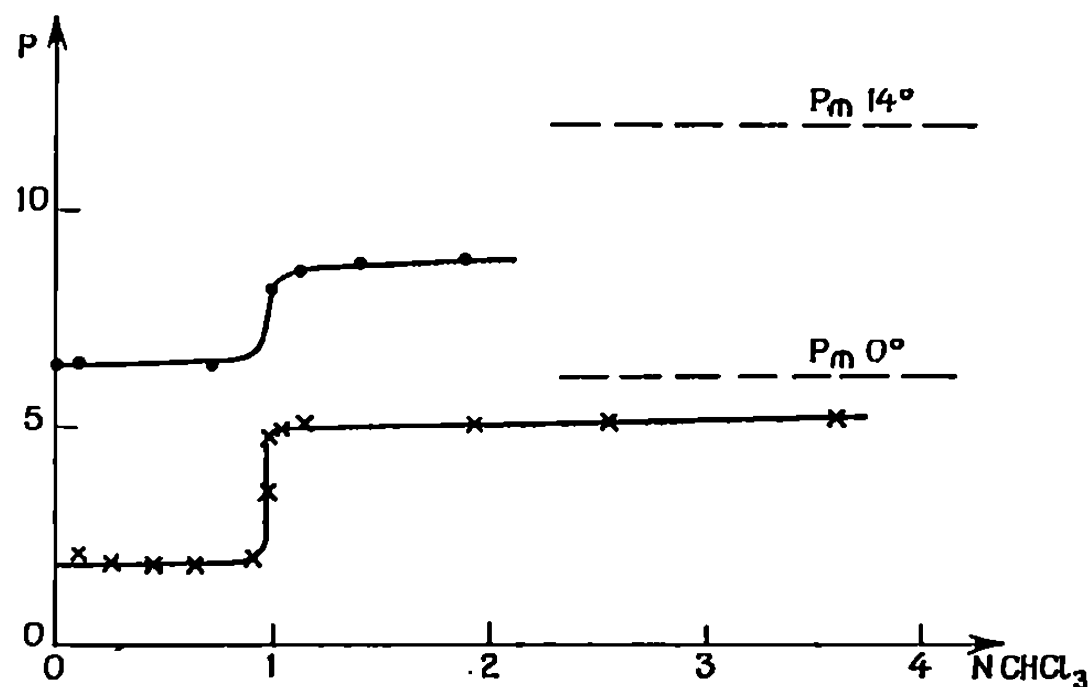


Fig. 2. — Et_3NHI à 0 et 14°.

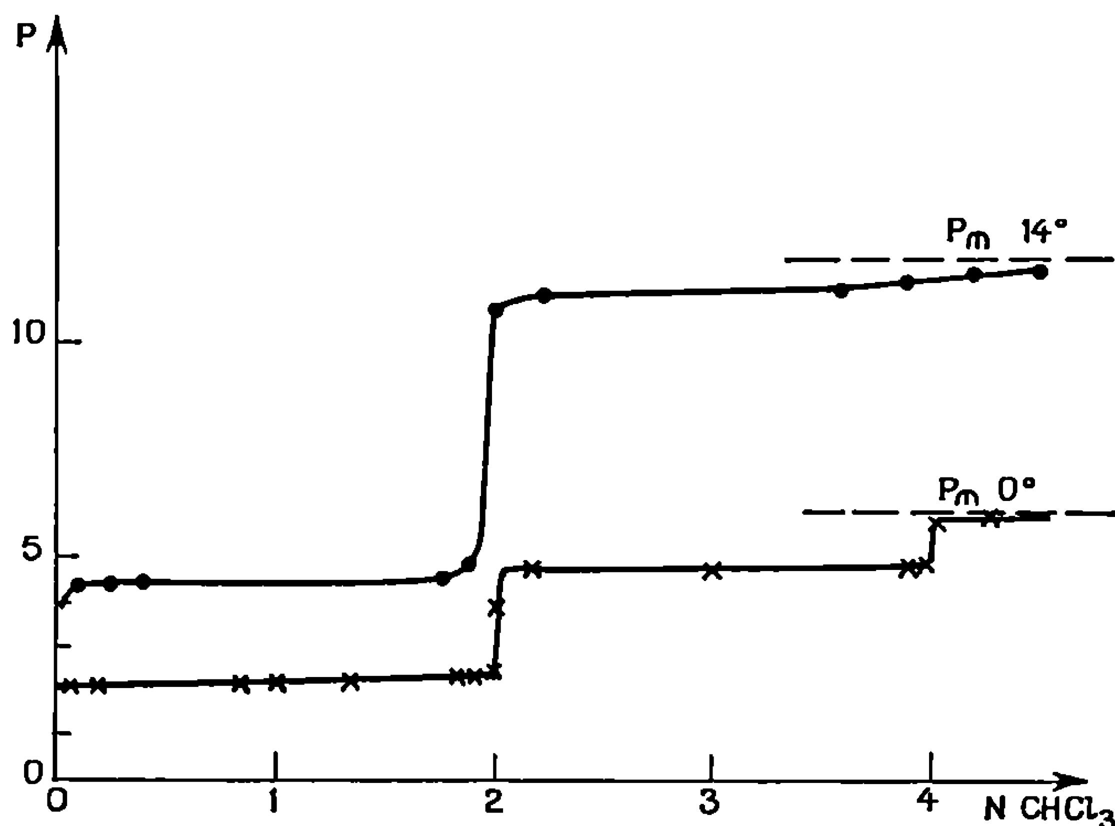


Fig. 3. — Et_4NBr à 0 et 14°.

avons ajouté des quantités croissantes de $CHCl_3$ et mesuré la pression d'équilibre. Les quatre graphes donnent la pression exprimée en centimètres de mercure en fonction du nombre de moles de chloroforme ajouté à une mole de Et_3NHX ou Et_4NX.

Stœchiométrie. — Et_3NHCl et Et_3NHBr ne donnent aucun complexe pour des températures supérieures ou égales à 0°.

Et_3NHI donne un complexe du type $Et_3NHI.CHCl_3$. Ce complexe se décompose à la température ambiante.

Et_4NCl donne les composés suivants : $Et_4NCl.CHCl_3$, $Et_4NCl.2\ CHCl_3$ et $Et_4NCl.4\ CHCl_3$. Par refroidissement d'une solution saturée, on obtient le dernier.

Avec Et_4NBr à 0°, il existe deux complexes $Et_4NBr.2\,CHCl_3$ et $Et_4NBr.4\,CHCl_3$. Mais le deuxième se décompose vers 16°,5. Le refroidissement d'une solution saturée conduit donc à l'un ou à l'autre selon la température.

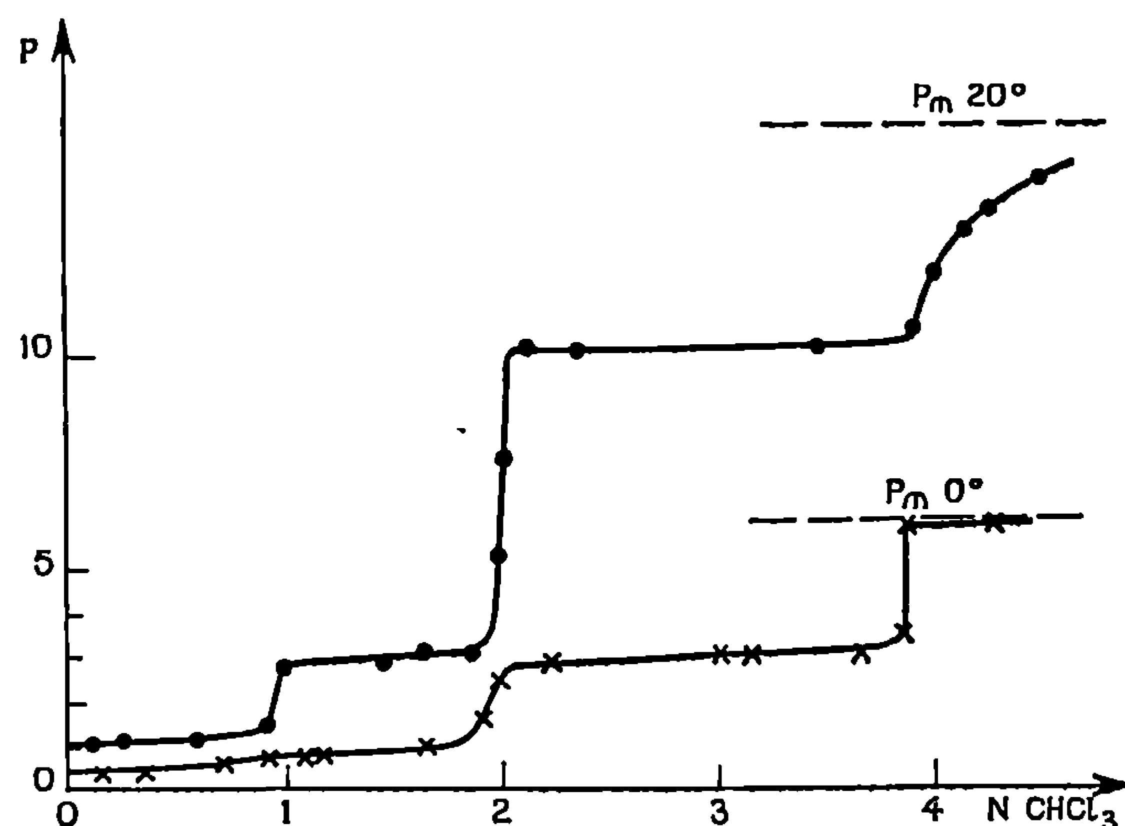


Fig. 4. — Et_4NCl à 0 et 20°.

La forte tension de vapeur de tous ces complexes les rend non isolables.

Caractéristiques thermodynamiques. — Nous avons calculé les enthalpies, enthalpies libres et entropies de formation de ces complexes à partir des molécules de base ($CHCl_3$ liquide) en utilisant les mesures de tensions de vapeur.

	ΔG° (kcal/mole) (±10 %).			ΔS° (cal/°/mole) 0° à 20° (± 2).	ΔH° (kcal/mole) 0 à 20° (±1).
	0°.	14°.	20°.		
$Et_3NHI.CHCl_3$	—0,63	—0,35	-	—20	—6
$Et_4NBr.2\ CHCl_3$	—1,15	—1,1	-	+ 2	—1,5
$Et_4NBr.4\ CHCl_3$	—1,4	—1,2	-	—12	—5
$Et_4NCl.CHCl_3$	—1,4	-	—1,5	+ 5 ± 5	≃ 0
$Et_4NCl.2\ CHCl_3$	—2,5	-	—2,5	0	—2,5
$Et_4NCl.4\ CHCl_3$	—3,25	-	—3,0	—15	—7,5

(*) Séance du 6 avril 1970.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie théorique,
1, rue Grandville,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparative des associations entre donneurs et accepteurs d'électrons par chromatographie gaz-liquide et spectroscopie dans l'ultraviolet.* Note (*) de MM. **Claude Eon, Claude Pommier** et **Georges Guiochon**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux méthodes physiques, la chromatographie en phase gazeuse et la spectroscopie dans l'ultraviolet, ont été utilisées pour déterminer les constantes de formation de complexes par transfert de charge entre le tétrachlorophtalate de dibutyle, accepteur d'électrons, et un composé hétérocyclique donneur d'électrons. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont discutés dans le cas de l'éthyl-2 thiophène. Leur bon accord confirme l'intérêt de la chromatographie en phase gazeuse pour la mesure des constantes de complexation.

1. La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée pour la détermination des constantes de formation de différents types de complexes : complexes entre des oléfines et les ions Ag^+ [1], complexes par transfert de charge entre accepteur et donneur d'électrons [2], chlorocomplexes métalliques [3].

Dans le cas de la formation réversible d'une association AB entre deux molécules A et B, la constante d'équilibre K s'écrit en fonction des concentrations molaires et des coefficients d'activité des espèces :

$$K = \frac{(AB)}{(A)\,(B)}\,\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}. \tag{1}$$

L'une des espèces réactives, A par exemple, est dissoute à différentes concentrations dans un solvant inerte et les solutions sont utilisées comme phase stationnaire de chromatographie gaz-liquide. Le coefficient de partage K_R de l'espèce antagoniste B, déterminé à partir de son volume de rétention sur les colonnes ainsi préparées, varie avec la composition de la phase liquide selon

$$K_R = \frac{RT}{P^0 \gamma_B}\left[1 + K\,(A)\,\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}\right], \tag{2}$$

où P^0 est la pression de vapeur de l'espèce B pure à la température T de la colonne chromatographique.

Nous avons étudié par cette méthode les associations formées entre le tétrachlorophtalate de dibutyle, accepteur d'électrons, et des composés hétérocycliques donneurs d'électrons : furanne, thiophène et certains de leurs dérivés substitués.

En ne tenant pas compte des coefficients d'activité des différentes espèces, on peut simplifier l'équation (2) :

$$K_R = K_R^0[1 + K\,(A)]. \tag{3}$$

La figure 1 montre la variation, à 80°C, du coefficient de partage de l'éthyl-2 thiophène avec la concentration en tétrachlorophtalate dans la

phase liquide. Les caractéristiques de la droite obtenue permettent de déterminer la constante d'association K = 0,37 l/mole.

2. La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet permet d'étudier ces mêmes associations quand la formation du complexe se traduit par l'apparition d'un nouveau pic caractéristique [4].

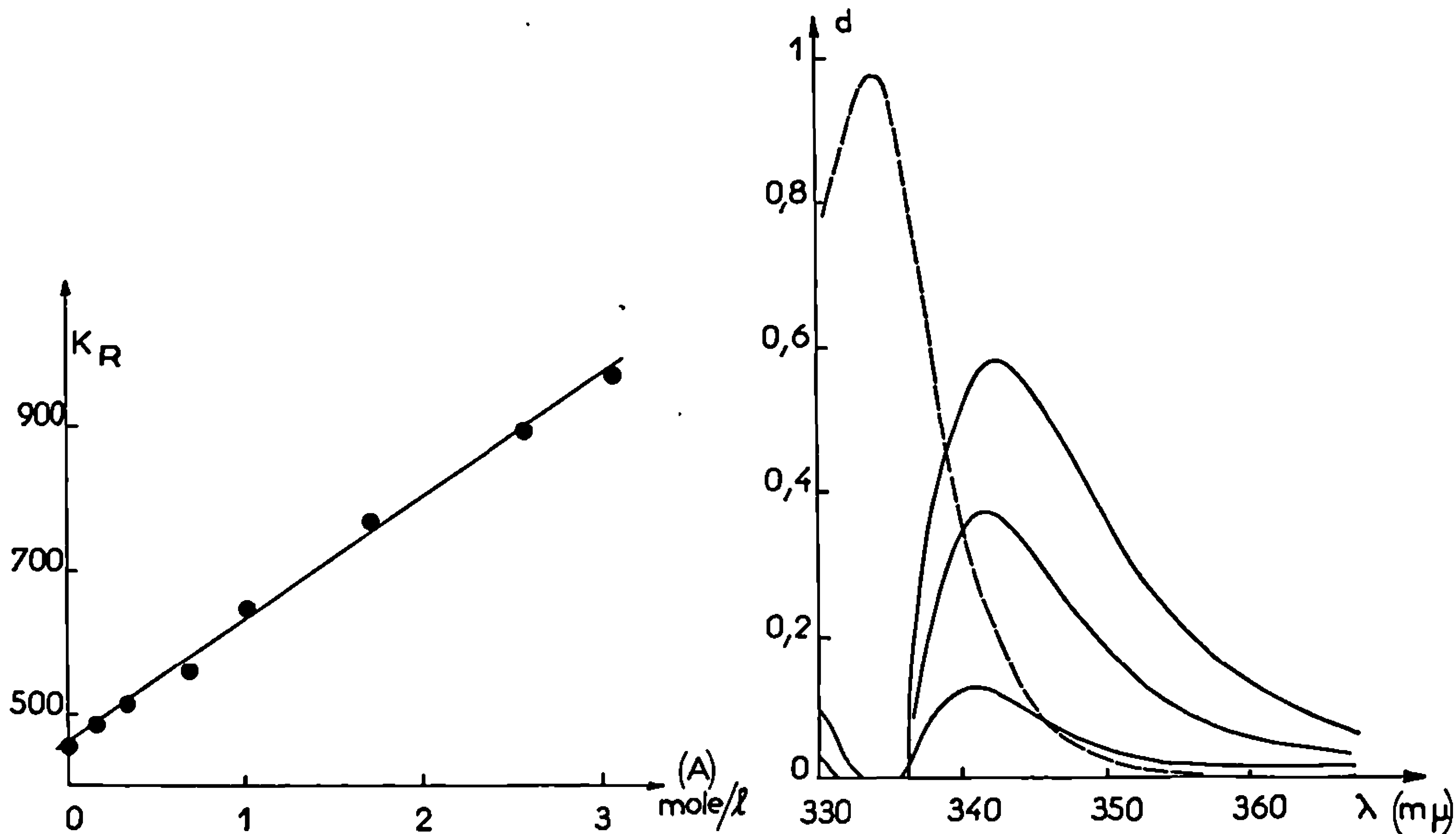


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du coefficient de partage de l'éthyl-2 thiophène avec la composition de la phase liquide.

Fig. 2. — Spectres d'absorption des solutions de donneur et d'accepteur dans le squalane :

------ Solution de tétrachlorophtalate de dibutyle (TCPB) 0,18 M (référence squalane);

———— Solutions d'éthyl-2 thiophène + TCPB 0,18 M (référence solution de TCPB 0,18 M dans le squalane).

L'absorbance d d'une solution à l'équilibre est exprimée par la loi de Beer :

$$d = L[\varepsilon_A(A) + \varepsilon_B(B) + \varepsilon_{AB}(AB)], \tag{4}$$

où L est l'épaisseur de la cuve et ε_X le coefficient d'extinction moléculaire de l'espèce X.

En combinant avec l'équation (1) et en ne tenant pas compte des coefficients d'activité, il vient après simplification [5] :

$$\frac{(A_0)(B_0)}{\frac{d}{L} - \varepsilon_A(A_0) - \varepsilon_B(B_0)} = \frac{1}{K\varepsilon} + \frac{(A_0) + (B_0)}{\varepsilon}, \tag{5}$$

où X_0 est la concentration initiale de l'espèce X et

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B.$$

Nous avons tracé les spectres de mélanges donneur-accepteur en solution dans le squalane à 80°C (*fig.* 2) et nous avons mesuré l'absorbance de ces solutions à 343 mμ. A cette longueur d'onde, l'absorption de l'éthyl-2 thiophène est nulle mais celle du tétrachlorophtalate ne peut pas être négligée, aussi nous avons utilisé en référence des solutions dont la concentration en accepteur est identique à celle des solutions étudiées. On mesure alors directement la quantité

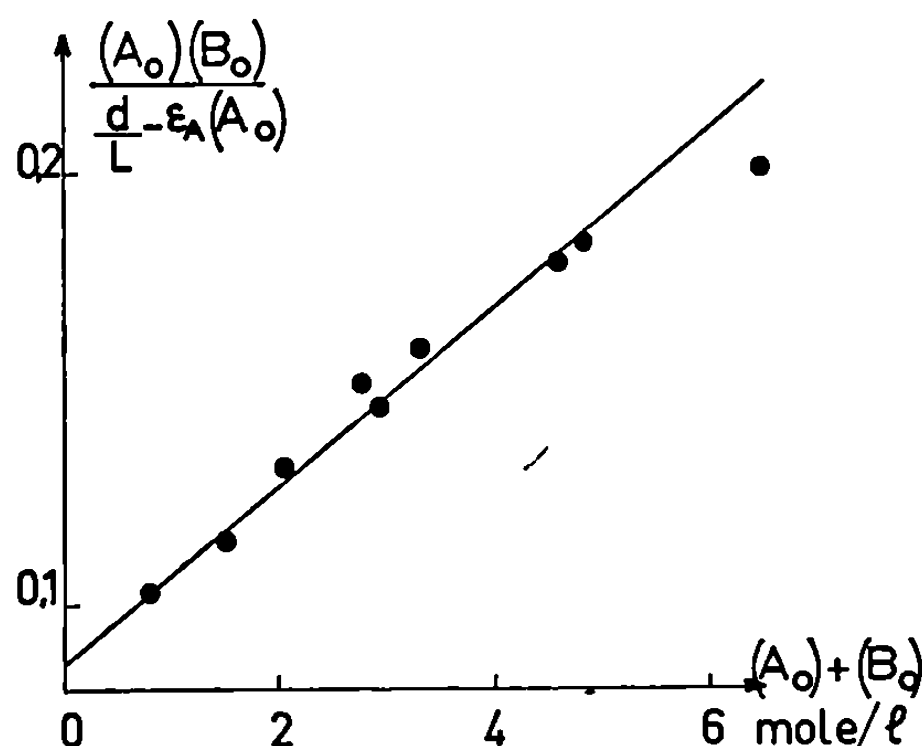


Fig. 3. — Détermination de ε et de K selon l'équation (5) à partir des résultats expérimentaux.

$$\varepsilon_{AB}(AB) - \varepsilon_A(AB) = \varepsilon(AB) = \frac{d}{L} - \varepsilon_A(A_0).$$

Les solutions étudiées ont des concentrations de 0,12 à 0,89 mole/l en tétrachlorophtalate et de 0,63 à 6,33 mole/l en éthyl-2 thiophène. Avec une cuve de 0,1 mm d'épaisseur les absorbances mesurées varient de 0,1 à 1,1. La figure 3 établie à partir des données expérimentales permet, selon l'équation (5), de calculer un ε de 49 et une constante de complexation K de 0,23 l/mole.

3. Les deux méthodes utilisées donnent pour le même système, tétrachlorophtalate de dibutyle-éthyl-2 thiophène en solution dans le squalane à 80°C, des valeurs de la constante d'association qui concordent à 40 % près. On peut considérer cet accord comme convenable si l'on tient compte des considérations suivantes :

— les principes des deux méthodes sont fondamentalement différents;

— la détermination du terme $(d/L) - \varepsilon_A(A_0)$ dans la méthode spectroscopique est assez imprécise;

— la loi de Beer est appliquée à des solutions de concentrations importantes;

— les concentrations en donneur des solutions étudiées par les deux méthodes sont très différentes;

— on ne tient pas compte des coefficients d'activité des espèces en solution.

Les quantités d'éthyl-2 thiophène injectées en chromatographie gaz-liquide sont extrêmement faibles et les solutions sont donc très diluées en donneur. Ce n'est pas le cas pour les solutions étudiées par spectroscopie. D'autre part, le volume molaire des solutions d'accepteur dans le squalane varie linéairement avec la fraction molaire : les interactions entre le tétrachlorophtalate et le squalane sont donc faibles. Le fait de ne pas tenir compte des coefficients d'activité peut alors être en partie justifié dans la méthode chromatographique mais pas dans la méthode spectroscopique qui utilise des solutions de concentrations importantes en donneur et en accepteur.

La chromatographie en phase gazeuse permet une détermination plus précise des constantes de complexation mais ne peut être utilisée que si l'une, et une seule, des espèces est volatile à la température de travail. La spectroscopie dans l'ultraviolet rend apparente la formation du complexe par son pic d'absorption mais la mesure de la constante d'association est plus difficile, surtout si le pic du complexe interfère avec ceux du donneur ou de l'accepteur.

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) M. A. Muhs et F. T. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4697.

(2) D. F. Cadogan et J. H. Purnell, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, p. 2133.

(3) C. Pommier, C. Eon, H. Fould et G. Guiochon, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1553.

(4) H. A. Benesi et J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2703.

(5) H. Kuroda, T. Amano, I. Ikemoto et H. Akamatu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6056.

(Laboratoire de Chimie analytique physique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réaction et diffusion dans un réacteur cylindrique. Solutions exactes.* Note (*) de M. **Jacques Villermaux**, présentée par M. Maurice Letort.

On décrit une méthode numérique exacte permettant le calcul des valeurs propres gouvernant la décroissance de la concentration d'une espèce réactive dans un écoulement de profil quelconque en présence de diffusion radiale et axiale, et de réactions homogènes et hétérogènes du premier ordre, ainsi que les critères de Sherwood correspondants.

L'existence simultanée de réactions chimiques homogènes et hétérogènes et de diffusion radiale et axiale en présence d'un profil radial de vitesses au sein d'un fluide en écoulement permanent dans un réacteur cylindrique, ainsi que l'homologue thermique de ce problème, ont donné lieu à de très nombreux travaux dans le domaine de la cinétique physique (transfert de matière et de chaleur), du génie chimique (réacteurs chimiques tubulaires), et de la cinétique des particules instables (recombinaison d'atomes et de radicaux libres). La présente Note rapporte un premier groupe de résultats obtenus dans une nouvelle étude de ce problème, dont le détail sera publié ultérieurement ([1]).

En ne considérant que des réactions de consommation du premier ordre, la décroissance de la concentration c d'une substance réactive diluée dans un fluide en écoulement isotherme est gouvernée par l'équation de bilan réduite :

$$(1) \qquad \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{1}{y}\frac{\partial c}{\partial y} + \gamma \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \mathrm{P} f(y) \frac{\partial c}{\partial x} - ac = 0.$$

Avec les conditions aux limites :

$$(2) \qquad y = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = 0; \qquad y = 1, \quad \frac{\partial c}{\partial y} + bc = 0; \qquad x \to \infty, \quad c \to 0.$$

Expressions auxquelles il faut ajouter une « condition à l'entrée » convenable en $x = 0$. $x = z/\mathrm{R}$ est l'abscisse axiale réduite (R, rayon du cylindre); $y = r/\mathrm{R}$ est la distance réduite à l'axe; γ est le rapport des diffusivités axiale et radiale. Lorsque $\gamma = 0$, l'abscisse axiale peut aussi être mesurée par $\zeta = x/\mathrm{P}$. La décroissance dépend de trois critères adimensionnels :

Un critère de Damköhler II homogène : $a = k_1 \mathrm{R}^2/\mathrm{D}$ (k_1, constante de réaction homogène; D, diffusivité radiale).

Un critère de Damköhler II hétérogène : $b = \mathrm{KR}/\mathrm{D}$ (K, constante de réaction hétérogène à la paroi du tube).

Un critère de Péclet caractérisant la diffusion : $P = u_m R/D$ (u_m, vitesse moyenne de l'écoulement).

$f(y)$ caractérise le profil radial de vitesse d'écoulement : la vitesse à la distance y est $u = u_m f(y)$.

Des expressions mathématiquement homologues (à l'exception de la réaction homogène) régissent le refroidissement d'un fluide avec résistance thermique à la paroi.

La recherche de solutions particulières de la forme

$$c(x, y) = g(y) \exp(-\lambda x)$$

fait apparaître un problème de Sturm-Liouville et l'équation aux valeurs propres :

$$g''(y) + \frac{g'(y)}{y} + [\lambda^2 + \lambda P f(y) - a] g(y) = 0, \quad (3)$$

avec

$$g'(0) = 0 \quad \text{et} \quad g'(1) + b g(1) = 0. \quad (4)$$

La solution analytique de ce problème est bien connue dans le cas de l'écoulement piston $f(y) \equiv 1$. On trouve pour la première valeur propre

$$\lambda_P = \frac{2(\alpha_1^2 + a)}{(P^2 + 4\alpha_1^2 + 4a)^{\frac{1}{2}} + P}, \quad (5)$$

α_1 est la première racine de l'équation

$$\alpha_i J_1(\alpha_i) - b J_0(\alpha_i) = 0, \quad (6)$$

J_1 et J_0 sont des fonctions de Bessel de première espèce.

Lorsque le profil d'écoulement est quelconque, et pourvu que $f(y)$ soit donnée par un développement polynomial, comme dans le cas important en pratique du profil laminaire parabolique $f(y) = 2(1 - y^2)$, la recherche des valeurs propres peut se faire en écrivant $g(y)$ sous la forme d'un développement en série :

$$g(y) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n y^n,$$

λ_i étant postulé, l'équation (3) fournit une relation de récurrence permettant le calcul des A_n. Dans l'exemple parabolique, cette relation s'écrit :

$$(2p + 2)^2 A_{2p+2} + (\lambda_i^2 + 2\lambda_i P - a) A_{2p} - 2\lambda_i P A_{2p-2} = 0,$$

λ_i est modifié dans un intervalle convenable par un algorithme d'optimisation (nombre d'or) jusqu'à satisfaire la condition à la paroi (4). On obtient ainsi la suite croissante des valeurs propres λ_i. A grande

distance de l'entrée du tube, seul subsiste le terme relatif à la première valeur propre $\lambda_1 = \lambda$: la concentration de mélange $c_M(x)$, définie par

(7) $$c_M(x) - \frac{1}{P}\frac{dc_M}{dx} = \int_0^1 2y\left[cf(y) - \frac{1}{P}\frac{\partial c}{\partial x}\right]dy$$

décroît alors comme $\exp[-\lambda x] = \exp[-\mu\zeta]$ avec $\mu = \lambda P$. Nous nous bornerons ici au domaine où cette condition est réalisée. Nous disposons donc d'une procédure permettant de calculer λ en fonction de a, b, P lorsque $f(y)$ est connue sous forme polynomiale.

Dans le cas d'une réaction hétérogène pure ($a = 0$), le transfert de matière à la paroi est caractérisé par des critères de Sherwood locaux (critères de Nusselt dans l'homologue thermique) tels que J étant la densité de flux de matière à la paroi :

(8) $$\frac{2RJ}{D} = \mathrm{Sh}_G c_M(x) = \mathrm{Sh}_c[c_M(x) - c(x, 1)] = \mathrm{Sh}_0 c(x, 1).$$

Le critère de Sherwood global est lié à λ :

(9) $$\mathrm{Sh}_G = \lambda^2 + \lambda P = \mu + \frac{\mu^2}{P^2}.$$

En écoulement piston, $\mathrm{Sh}_G = \alpha_1^2$. Le critère de Sherwood pariétal n'est autre que $\mathrm{Sh}_0 = 2b$. Le critère de Sherwood homogène Sh_c dépend du profil $f(y)$; en l'absence de diffusion axiale ($P \to \infty$), il varie avec b entre deux limites Sh_c^0 pour $b = 0$ et Sh_c^∞ pour $b = \infty$. L'additivité des résistances de transfert radiales se traduit par

(10) $$\frac{1}{\mathrm{Sh}_G} = \frac{1}{\mathrm{Sh}_c} + \frac{1}{\mathrm{Sh}_0} = \frac{1}{\mathrm{Sh}_c^\infty} + \frac{\Phi}{\mathrm{Sh}_0}.$$

Cette deuxième relation constitue une définition de Φ, coefficient assez proche de l'unité qui peut généralement s'exprimer empiriquement par

(11) $$\Phi = \frac{1 + A_1 b}{1 + A_2 b}.$$

On dispose ainsi par l'intermédiaire de (9) et (10) d'une représentation commode de la première valeur propre en fonction de b lorsque $P \to \infty$. Les constantes A_1 et A_2 dépendent de la forme de $f(y)$. En écoulement piston, on trouve $A_1 = 0{,}20203$ et $A_2 = 0{,}29785$, correspondant aux valeurs classiques $\mathrm{Sh}_c^\infty = 5{,}7831$ et $\mathrm{Sh}_c^0 = 8$. En écoulement laminaire parabolique, $A_1 = 0{,}41669$ et $A_2 = 0{,}50525$ correspondant à $\mathrm{Sh}_c^\infty = 3{,}6569$ et $\mathrm{Sh}_c^0 = 4{,}3635$. Ces valeurs de Sh_c se calculent aisément par la procédure de détermination des valeurs propres, compte tenu de (9) et en faisant $P \to \infty$ (les relations de récurrence sont alors exprimées en fonction de μ). Le calcul des A_n fournit par la même occasion l'allure du profil radial $g(y)$ de concen-

tration. Nous avons notamment étudié l'influence de $f(y)$ sur Sh_c^∞ dans le cas d'un profil avec « pointe au centre » $f(y) = (p+1)(1-y^2)^p$: Sh_c^∞ décroît régulièrement lorsque p augmente ($Sh_c^\infty = 1,84$ pour $p = 7$). Dans le cas d'un profil avec « trou au centre » [minimum de $f(y)$ en $y = 0$], Sh_c^∞ peut atteindre des valeurs très élevées liées à un fort gradient de concentration à la paroi.

Dans une prochaine Note, nous indiquerons des solutions approchées permettant de représenter λ en fonction de a, b, P et $f(y)$.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) Il ne nous est pas possible de donner, dans le cadre de cette Note, une bibliographie des travaux antérieurs qui comporterait plusieurs dizaines de références. Signalons toutefois qu'on peut trouver dans la littérature des solutions à certains cas particuliers du problème que nous traitons.

(Département de Génie chimique,
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réactions en chaînes linéaires à centres actifs alternants.* Note (*) de M. **Louis-René Sochet**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le nombre de molécules de produits obtenus à partir d'un centre actif initial et les vitesses de réactions correspondantes sont exprimés en fonction de la longueur de chaîne sous une forme plus générale que celle habituellement admise. L'incidence sur la théorie des réactions en chaînes à ramification indirecte est soulignée.

La théorie des réactions en chaînes linéaires a été développée par Semenov [1] sur la base d'un seul réactif initial et d'un seul centre actif. Généralement une réaction en chaînes met en œuvre plusieurs réactifs et centres actifs et le cas le plus répandu est celui de deux réactifs initiaux associés à deux centres actifs alternants. La question envisagée déjà par Ashmore [2] est reprise ici sous un aspect plus général en négligeant toutefois la consommation des réactifs.

1. Longueur moyenne de chaine. — 1° *Cas d'une réaction à un seul réactif et un seul centre actif.* — Désignons par α la probabilité pour qu'un centre actif X engendre par réaction avec le réactif A un autre centre actif X. Dans le milieu réactionnel il existe des chaînes comportant un nombre variable de maillons.

Considérons un centre actif X formé par la réaction d'initiation et calculons le nombre de maillons qu'il est susceptible d'engendrer avec les probabilités correspondantes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Différentes chaînes susceptibles de se former.	Nombre de maillons n.	Probabilités p.
$\xrightarrow{\text{init.}}$ X → rupt.	0	$(1-\alpha)$
$\xrightarrow{\text{init.}}$ X → X → rupt.	1	$\alpha(1-\alpha)$
$\xrightarrow{\text{init.}}$ X → X → X → rupt.	2	$\alpha^2(1-\alpha)$
$\xrightarrow{\text{init.}}$ X → X → X → X → rupt.	3	$\alpha^3(1-\alpha)$
....	...	....

La longueur moyenne de la chaîne ν qui est égale par définition au nombre de maillons susceptibles d'être engendrés par un centre actif est alors

$$\nu \equiv \sum_{n=1}^{n=\infty} n\alpha^n(1-\alpha) = \frac{\alpha}{1-\alpha}.$$

2° *Cas d'une réaction à deux réactifs à centres actifs alternants.* — Dans la plupart des réactions en chaînes, deux réactifs A et B sont mis en jeu et

un centre actif est obtenu par réaction de l'autre avec un des réactifs et réciproquement.

Désignons comme précédemment par α_1 la probabilité pour que le centre actif X engendre le centre actif Y par réaction avec le réactif A. De même, désignons par α_2 la probabilité pour que le centre actif Y engendre le centre actif X par réaction avec le réactif B.

Supposons que le centre actif initial formé par la réaction d'initiation soit X. Les résultats seraient identiques s'il s'agissait de Y, il suffit en effet de permuter X et Y et par suite α_1 et α_2. Dressons alors l'inventaire des différentes chaînes susceptibles de se former (tableau II).

TABLEAU II.

Différentes chaînes susceptibles de se former.	Nombre de maillons n.	Probabilités p.
$\underset{\text{init.}}{\rightarrow}$ X → rupt.	o	$(1-\alpha_1)$
$\underset{\text{init.}}{\rightarrow}$ X → Y → rupt.	o	$\alpha_1(1-\alpha_2)$
$\underset{\text{init.}}{\rightarrow}$ X → Y → X → rupt.	1	$\alpha_1\alpha_2(1-\alpha_1)$
$\underset{\text{init.}}{\rightarrow}$ X → Y → X → Y → rupt.	1	$\alpha_1^2\alpha_2(1-\alpha_2)$
$\underset{\text{init.}}{\rightarrow}$ X → Y → X → Y → X → rupt.	2	$\alpha_1^2\alpha_2^2(1-\alpha_1)$
$\underset{\text{init.}}{\rightarrow}$ X → Y → X → Y → X → Y → rupt.	2	$\alpha_1^3\alpha_2^2(1-\alpha_2)$
....	...	....

Si un maillon est obtenu quand le même centre actif est engendré, la longueur moyenne de la chaîne ν sera

$$\nu = \sum_{n=1}^{n=\infty} n(\alpha_1\alpha_2)^n(1-\alpha_1\alpha_2) = \frac{\alpha_1\alpha_2}{1-\alpha_1\alpha_2}.$$

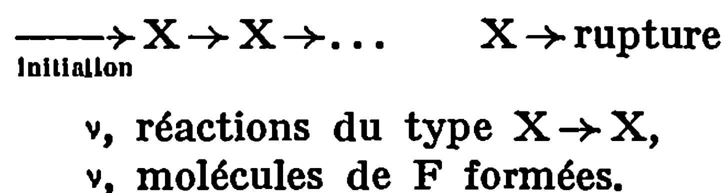
Ce résultat peut se déduire directement du paragraphe précédent. En effet, la probabilité pour que le centre actif X engendre le même centre actif est égale, selon le principe des probabilités composés, à $\alpha_1\alpha_2$ produit des probabilités des évènements.

2. FORMATION DES PRODUITS FINALS. — Dans le cas d'une réaction à un seul réactif et un seul centre actif, l'étape de propagation peut s'écrire



$$X + A \rightarrow F + X.$$

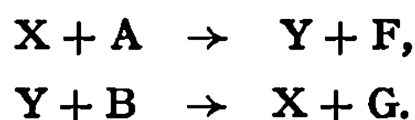
Un centre actif entraîne la formation d'une molécule du produit final F à chaque maillon. Si la longueur moyenne de chaîne est ν, il y a donc formation de ν molécules de F. La réaction en chaînes peut alors se représenter par le schéma :



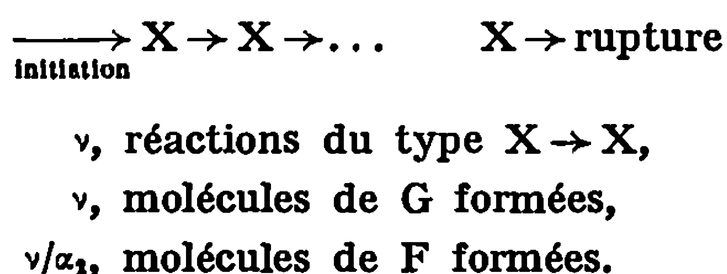
$$\underset{\text{initiation}}{\longrightarrow} X \rightarrow X \rightarrow \ldots \quad X \rightarrow \text{rupture}$$

ν, réactions du type X → X,
ν, molécules de F formées.

Pour une réaction à deux réactifs avec centres actifs alternants, les deux étapes de propagation définissent un maillon:



A une molécule de F correspond α_2 molécules de G formées. En effet, le centre actif Y peut disparaître par réaction de rupture au lieu de propager la chaîne. Un maillon implique la formation d'une molécule de G et par conséquent de $1/\alpha_2$ molécules de F. Le développement de la chaîne conduit alors à ν molécules de G et ν/α_2 molécules de F. Par conséquent, la réaction en chaînes peut se représenter schématiquement par



Un dénombrement statistique basé sur le principe adopté dans le tableau II conduit au même résultat ([3]).

Ces considérations sont importantes pour le développement de la théorie des réactions en chaînes à ramification indirecte [ou dégénérée au sens large ([3])].

Dans une réaction de ce dernier type, la ramification se produit à partir d'un composé intermédiaire D accumulé par la chaîne primaire (en chaînes linéaires). Les produits F ou G jouent alors le rôle de composé intermédiaire D. L'affirmation généralement admise [([4]), p. 69], que la chaîne primaire entraîne la formation de ν molécules du composé intermédiaire, doit donc être nuancée. Celle-ci peut en effet engendrer ν/α_2, ν ou $\nu[(1+\alpha_2)/\alpha_2]$ molécules du composé intermédiaire, si celui-ci est obtenu à partir des réactions de X, de Y ou de X et Y avec les réactifs.

3. Vitesse de réaction. — Désignons par v_i, la vitesse d'initiation des chaînes, c'est-à-dire le nombre de centres actifs formés par unité de temps et de volume. Compte tenu des résultats précédents, les vitesses de formation des produits F et G ou de disparition de A et B s'expriment par

$$v_F = \frac{\nu}{\alpha_2} v_i \quad \text{et} \quad v_G = \nu v_i$$

si 1° les réactions de rupture sont d'ordre nul par rapport aux réactifs et n'engendrent ni les réactifs ni les produits F ou G (cas généralement réalisé);

2° la réaction d'initiation ne met pas en jeu les réactifs ou, dans le cas contraire, si les chaînes sont longues.

Ceci définit une méthode intéressante pour calculer, à l'état stationnaire, les vitesses de formation des produits finals d'une réaction en chaînes linéaires à centres actifs alternants. Cette méthode est basée sur le calcul des probabilités de propagation et de rupture de chaînes. Elle est équivalente, mais souvent beaucoup plus rapide que celle dérivée du principe des concentrations stationnaires de Bodenstein.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) N. N. Semenov, *Chemical Kinetics and Chain reactions*, Clarendon Press, Oxford, 1935.
(2) P. G. Ashmore, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 251.
(3) L. R. Sochet, *Cinétique des réactions en chaînes*, Dunod, Paris (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie de la Combustion,*
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique de la réaction du carbone avec l'ammoniac à hautes températures et basses pressions.* Note (*) de MM. **Roger Sauvageot, Pierre Wehrer** et **Xavier Duval**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude de la réaction entre le carbone et l'ammoniac à hautes températures fait apparaître qu'à la formation attendue de cyanure d'hydrogène s'ajoute une décomposition de l'ammoniac en ses éléments. La cinétique de ces deux processus présente des analogies marquées avec celle des réactions d'oxydation des carbones.

Le présent travail relatif à l'action de l'ammoniac sur le carbone à hautes températures (1000-1700°C) se distingue de ceux décrits jusqu'à présent dans la littérature par l'utilisation de très basses pressions (quelques 10^{-3} Torr). Ce procédé a permis d'établir sans ambiguïté la nature des seules réactions hétérogènes et de dégager les lois cinétiques correspondantes. Cette étude fait suite à celles concernant les cinétiques de gazéification des carbones sous l'action oxydante des composés oxygénés [(2), (3)] et de la vapeur de soufre (4).

Les expériences sont réalisées dans un système dynamique. Un spectromètre de masse effectue l'analyse continue des produits de réaction; sa position relativement éloignée du réacteur (quelques dizaines de centimètres) ne lui permet pas de détecter les produits intermédiaires instables qui pourraient éventuellement apparaître au cours de la réaction.

Les échantillons de carbone, des filaments chauffés par effet Joule, sont constitués pour la plupart de carbone amorphe. Mais des expériences plus limitées portant sur des graphites très purs du type Acheson ont conduit à des résultats concordants.

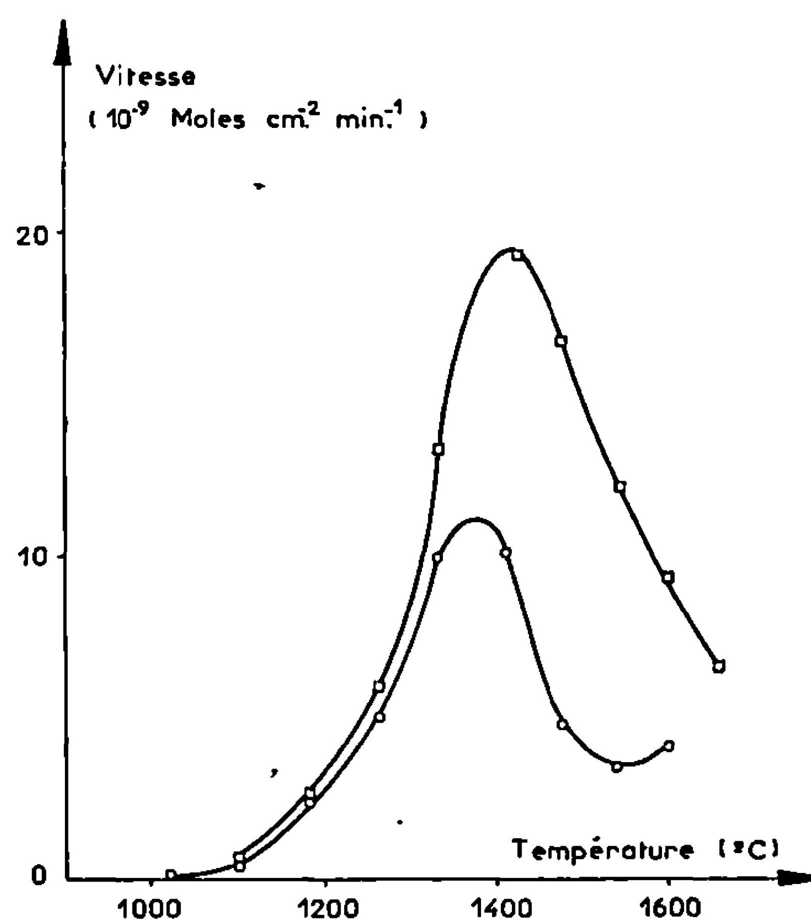
Les produits de réaction ne sont pratiquement formés que d'azote, d'hydrogène et de cyanure d'hydrogène. On a mis également en évidence, mais à l'état de traces non mesurables, quelques hydrocarbures légers dont l'origine demeure incertaine par suite de la présence d'hydrogène dans le réacteur.

Le cyanogène n'a jamais été détecté à l'état gazeux, et aucun dépôt brun qui aurait pu correspondre au polymère $(CN)_n$ n'a été observé sur les parois à proximité du réacteur.

Des expériences annexes ont permis d'écarter l'éventualité d'une décomposition secondaire de HCN qui aurait pu rendre compte de la présence d'azote moléculaire parmi les produits de réaction. Inversement, on a montré que la formation de HCN sur le filament de carbone, à partir de l'azote et de l'hydrogène présents dans le réacteur, est, dans nos conditions expérimentales, tout à fait inappréciable.

En conséquence l'azote, l'hydrogène et le cyanure d'hydrogène peuvent être considérés comme les seuls produits primaires de la réaction : les phénomènes se limitent donc à une gazéification du carbone conduisant à HCN et à une décomposition de NH_3 en ses éléments.

Les vitesses de réaction ont été calculées à partir des caractéristiques des systèmes de pompage et des appareils de mesure : c'est dire qu'elles ne constituent qu'un bon ordre de grandeur. De plus, la petitesse des aires réelles des échantillons de carbone (quelques centimètres carrés) n'a pas permis leur détermination exacte par la méthode manomé-



○ vitesse de formation de HCN; □ vitesse de décomposition de NH_3.
Échantillon de carbone amorphe. Pression de NH_3 : 4.10^{-3} Torr.

trique BET habituelle; aussi les vitesses de réactions sont-elles rapportées à l'unité d'aire géométrique.

Cette définition permet, néanmoins, la comparaison avec les réactions plus familières de combustion. Si l'on se réfère aux résultats acquis par X. Duval et F. Boulangier, les plus significatifs pour cette comparaison puisque obtenus avec les mêmes échantillons de carbone amorphe et dans des conditions expérimentales très voisines, il apparaît que la réactivité de l'ammoniac vis-à-vis du carbone, repérée uniquement à partir de la vitesse de formation de HCN est environ 100 fois plus faible que celle de l'oxygène, c'est-à-dire très voisine de celle de CO_2. Les graphites qui se distinguent des carbones amorphes par une structure mieux définie et une surface interne importante (1 m^2/g), ne se montrent pas plus réactifs.

L'étude cinétique fait apparaître que, d'une façon générale, les vitesses des deux réactions — formation de HCN, décomposition de NH_3 —

évoluent de façon sensiblement parallèle quand varie la température ou la pression. A tout couple de ces deux paramètres et pour chacun des deux processus correspond une vitesse de réaction stationnaire, c'est-à-dire constante dans le temps, qui lui est propre.

L'obtention des vitesses stationnaires n'est généralement pas immédiate mais n'intervient qu'après un régime transitoire — appelé aussi hystérèse — qui dépend des expériences immédiatement antérieures.

Sur la figure on a représenté les variations des vitesses stationnaires en fonction de la température : on y observe des courbes présentant un maximum, ce qui est désormais habituel pour les réactions de gazéification du carbone, mais tout à fait inattendu pour la décomposition de l'ammoniac.

L'ordre réel des deux réactions dépend des valeurs de la pression d'ammoniac et de la température de réaction. Aux températures les plus basses, l'ordre est inférieur à 1, ce qui traduit l'existence d'une chimisorption due à NH_3, mais peut-être aussi à H_2. Cet effet disparaît à une température d'autant plus élevée que la pression est plus forte : l'ordre réel devient alors égal à 1; à titre d'exemple il en est ainsi au-dessus de 1400°C si $P_{NH_3} = 5.10^{-3}$ Torr.

L'étude systématique des régimes transitoires consécutifs à un changement de température ou de pression — hystérèse par rapport à la température ou hystérèse par rapport à la pression — permet d'affirmer qu'ils sont en tout point analogues à ceux mis en évidence au cours d'études antérieures, concernant l'action de O_2, CO_2, H_2O et S vapeur. Ils ont fait à différentes reprises l'objet de description détaillée [(2), (3), (4)].

Rappelons que de ces cinétiques originales et des phénomènes d'hystérèse qui leur sont liés, X. Duval a pu donner une interprétation satisfaisante après en avoir dégagé, pour la première fois, toutes les caractéristiques dans le cas particulier de la combustion dans l'oxygène (2). L'idée de base de cette interprétation est que l'acte chimique élémentaire ne se fait pas indistinctement sur toute la surface du carbone, mais uniquement sur certains sites. Ces centres réactifs possèdent la propriété remarquable de pouvoir se désactiver à la suite d'un réarrangement du réseau cristallin, possible uniquement si la température est suffisamment élevée. A cet effet de « cicatrisation » thermique, prépondérant à très haute température, s'oppose l'attaque chimique qui tend à augmenter le nombre de centres réactifs. Les vitesses de réaction stationnaires correspondent à l'équilibre de ces deux facteurs antagonistes; les hystérèses, à la « mise en équilibre » de la surface. La généralité de ce mécanisme — prévisible puisque ne faisant intervenir que des propriétés intrinsèques des carbones — semble, après les résultats obtenus avec CO_2, H_2O, S vapeur et NH_3, définitivement démontrée.

Il reste cependant à expliquer, dans le cas présent, le comportement de la réaction de décomposition de l'ammoniac. Manifestement on ne

peut retenir l'éventualité d'une décomposition thermique du type le plus banal, c'est-à-dire intervenant après accommodation thermique des molécules de réactifs à la suite de chocs répétés avec le filament chaud. Il semble que l'hypothèse qui rendrait compte au mieux des faits expérimentaux — en particulier du comportement parallèle des deux réactions — consiste à supposer que certains des centres réactifs, lieux privilégiés de la réaction de gazéification, sont également responsables de la décomposition de l'ammoniac.

Des expériences actuellement en cours devraient permettre de vérifier ce point de vue.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) T. F. SHERWOOD, E. R. GILLIGAN et S. W. ING, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 1559; T. F. SHERWOOD et R. O. MAAK, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1, 1967, p. 111; W. RUDORFF, W. D. HAACK et G. PAUSEWANG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 308, 1961, p. 274; C. FINK et M. WROUGHTON, *Trans. Electrochem. Soc.*, 88, 1945, p. 33.

(2) X. DUVAL, *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 903.

(3) J. BOULANGIER, X. DUVAL et M. LETORT, *Proceedings of 1957 Conference on Carbon*, Pergamon Press, p. 257.

(4) P. WEHRER et X. DUVAL, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 432.

(Faculté des Sciences,
Centre 1er cycle,
boulevard des Aiguillettes,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du complexe bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1.2 et méthanol.* Note (*) de MM. DANIEL CHASSEAU, JACQUES GAULTIER et CHRISTIAN HAUW, présentée par M. Jean Wyart.

C'est dans le cadre général de l'étude des liaisons interatomiques moléculaires qu'a été engagée l'analyse radiocristallographique de la bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1.2. L'analyse chimique indique la présence d'une molécule de méthanol par molécule de composé. D'autre

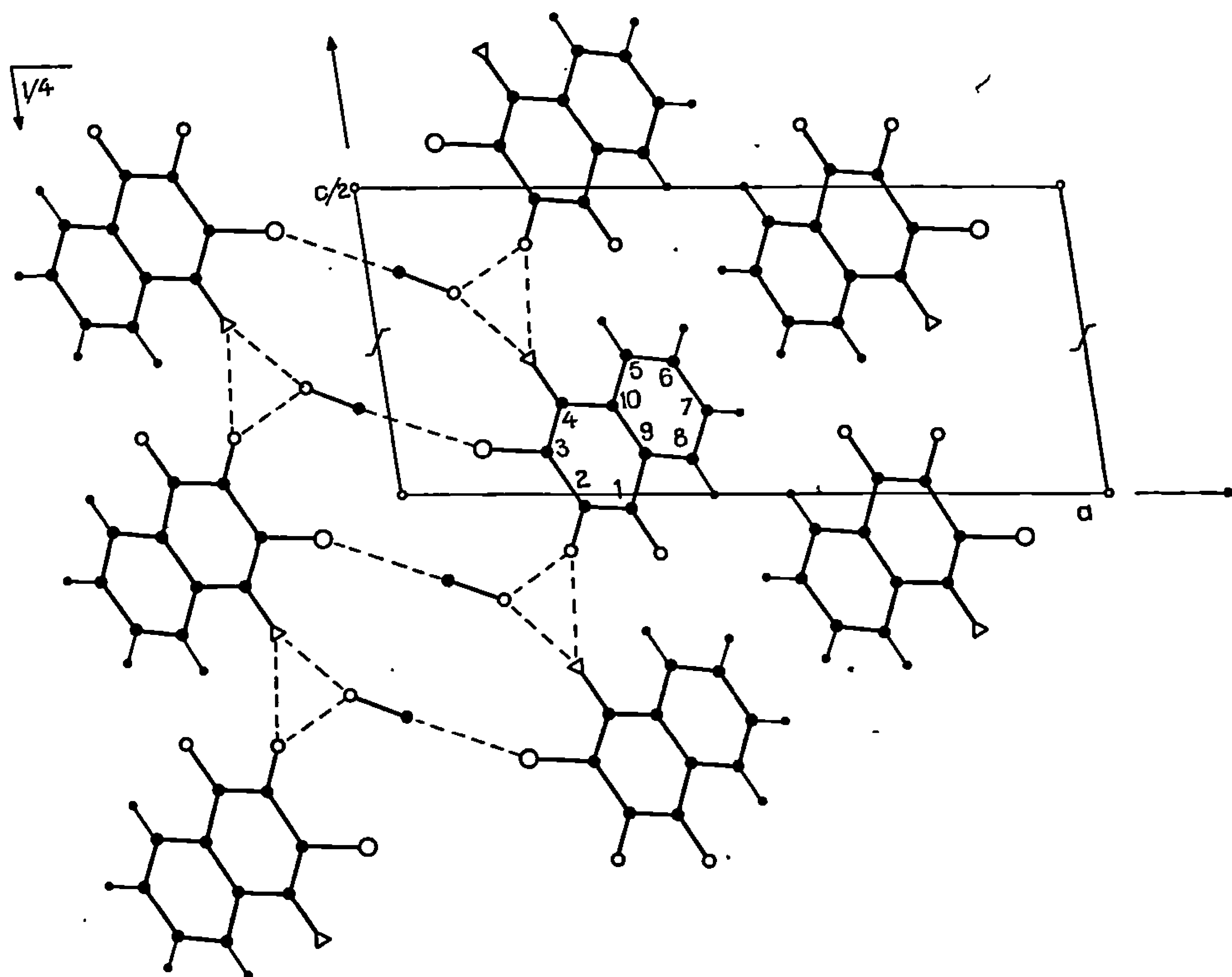


Fig. A. — Projection parallèlement à [010].

part, le spectre obtenu à l'analyse thermique différentielle présente un pic endothermique à 120°C; le départ du méthanol à cette température laisse supposer l'existence de liaisons fortes entre le méthanol et les molécules du composé.

La bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1.2 de formule chimique $C_{10}O_2H_6NBr$ a été préparée par action de l'azoture de sodium sur la bromo-2 naphtoquinone-1.2 en milieu acétique; elle cristallise par refroidissement lent du produit brut dans un mélange pentachloroéthane-méthanol, sous forme de fines baguettes rouges de symétrie monoclinique.

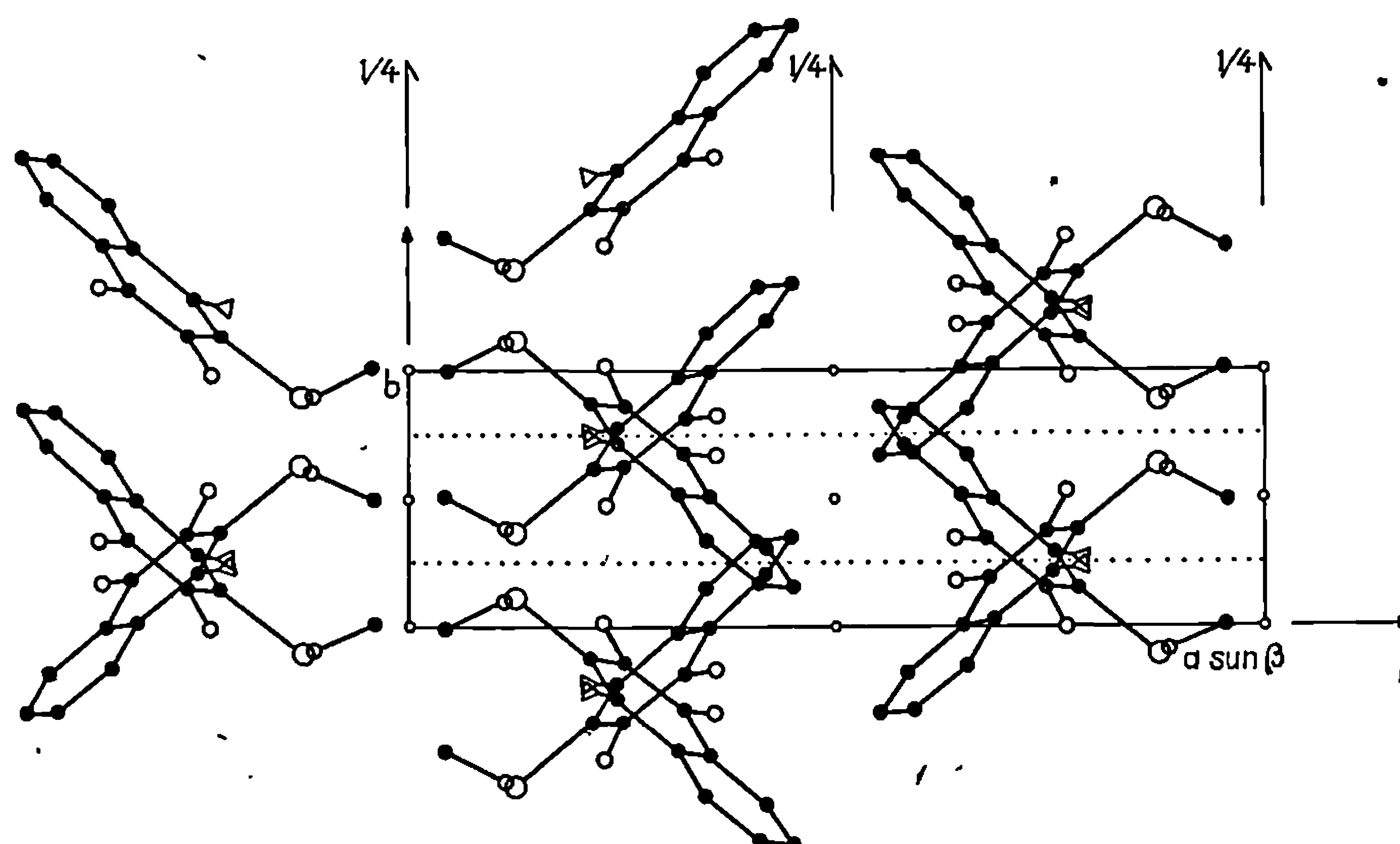


Fig. B. — Projection parallèlement à [001].

Les paramètres cristallins obtenus par moindres carrés, à partir des clichés de Weissenberg, sont les suivants :

$$a = 16,190 \pm 0,008 \text{ Å},$$
$$b = 4,771 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$c = 14,235 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$\beta = 97,73^\circ \pm 0,06.$$

Densité calculée : 1,77 g.cm^{-3}.
Nombre de molécules par maille : 4.
Groupe de symétrie : $P2_1/c$.

Les mesures des intensités diffractées ont été effectuées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

La structure de départ a été déterminée par la méthode de l'atome lourd.

Les paramètres atomiques correspondant à un facteur de reliabilité de 0,12 sont les suivants :

	x.	*y*.	*z*.	B_i (Å^2).
C_1	0,323	0,669	—0,022	2,5
C_2	0,252	0,859	—0,018	2,9
C_3	0,216	0,864	0,066	2,4
C_4	0,247	0,721	0,148	2,2
C_5	0,345	0,342	0,224	3,3
C_6	0,410	0,165	0,217	3,7
C_7	0,448	0,144	0,135	3,0
C_8	0,420	0,303	0,056	3,3
C_9	0,353	0,494	0,061	2,2
C_{10}	0,314	0,517	0,144	2,4
O_{11}	0,357	0,661	—0,096	4,0
O_{12}	0,229	1,012	—0,091	3,0
Br_{13}	0,124	1,111	0,070	3,5
N_{14}	0,214	0,749	0,226	3,4
O_{15} (OH)	—0,113	1,609	0,177	6,0
C_{16} (CH_3)	—0,042	1,485	0,142	5,5

La molécule se présente comme un composé intermédiaire entre la forme amine et la forme imine, que l'on trouve déjà dans l'amino-4 naphtoquinone-1.2 et la méthyl-3 amino-4 naphtoquinone-1.2 hydratées.

Les longueurs de liaison trouvées sont :

$$O_{12}—C_2 = 1,27 \text{ Å},$$
$$C_2 —C_3 = 1,38 \text{ Å},$$
$$C_3 —C_4 = 1,38 \text{ Å},$$
$$C_4 —N = 1,30 \text{ Å}.$$

Il n'existe pas de liaison intermoléculaire oxygène-halogène comme dans le dérivé non aminé; en revanche, les molécules sont liées entre elles et avec l'oxygène du méthanol par liaison hydrogène.

$$N \ldots O_{12} = 2,85 \text{ Å},$$
$$N \ldots O_{15} = 2,84 \text{ Å},$$
$$O_{15} \ldots O_{12} = 2,67 \text{ Å}.$$

Ces enchaînements de liaisons et les modifications électroniques qu'elles entraînent peuvent expliquer l'uniformisation des liaisons $C_2—C_3$ et $C_3—C_4$.

D'autre part, il existe une interaction forte entre le groupement méthyle du méthanol et le brome.

$$Br \ldots C(H_3) = 3,47 \text{ Å},$$
$$Br \ldots C—O = 173°.$$

Cette interaction halogène-méthyle sera précisée ultérieurement par l'étude structurale du complexe chloro-3 amino-4 naphtoquinone-1.2 avec le méthanol et par une étude spectroscopique de ces deux composés.

(*) Séance du 6 avril 1970.

(Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les pyrochlores non stœchiométriques dans les systèmes* $Rb_xCo_xCr_{1-x}F_3$ *et* $Rb_xNbO_{2+x}F_{1-x}$. Note (*) de MM. **Charles Jacoboni, Georges Courbion, Jean-Louis Fourquet, Gérard Gauthier** et **Robert de Pape**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette Note concerne un mode de non-stœchiométrie dans un type de structure cubique pyrochlore très lacunaire, de groupe d'espace O_h^7-Fd 3 m, récemment mis en évidence et de formule $AMM'X_6$ où X = O, F, M et M' sont des éléments de transition et A est un gros cation monovalent. Comme celle du spinelle cette structure se prête à de nombreuses substitutions de cations; elle en diffère toutefois par la possibilité de substituer en toutes proportions le fluor à l'oxygène; cette substitution peut être compensée par une modification des degrés d'oxydation de M et M'. Nous montrons ici que les composés $AMM'X_6$, préparés récemment par D. Babel et coll. ([3]), peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie rappelant ceux des composés de type bronze $A_{0,5}M_{0,5}M'_{0,5}X_3$; les phases étudiées sont $Rb_xNbO_{2+x}F_{1-x}$, où x varie entre 0,49 et 0,55 et $Rb_xCo_xCr_{1-x}F_3$ où x varie entre 0,41 et 0,55.

Un des thèmes de recherche du laboratoire est l'étude des phases ioniques fluorées et oxyfluorées de type bronze, telles K_xFeF_3 ([1]) et $K_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ ([2]). Ces phases A_xMX_3 résultent de l'insertion d'ions alcalins dans une matrice MX_3; cette insertion est compensée, soit par une réduction progressive de l'élément de transition, soit par une substitution de l'oxygène au fluor dans les sites d'anions; ces phases sont isotypes des bronzes oxygénés de tungstène K_xWO_3 et présentent des valeurs de x voisines. Nous constatons le même parallélisme entre bronzes fluorés et oxyfluorés dans les séries $Rb_xCo_xCr_{1-x}F_3$ et $Rb_xNbO_{2+x}F_{1-x}$, mais les phases observées pour x voisin de 0,5 sont cubiques; ces phases sont isotypes des composés stœchiométriques $RbNiCrF_6$ et $RbNb_2O_5F$ décrits par D. Babel et coll. ([3]) ainsi que des phases $K_xTa_xW_{1-x}O_3$ préparées par B. Raveau et J. C. Thomazeau ([4]). Des phases de structure voisine mais distordue M_xFeF_3 (M = Rb, Cs, Tl) ont été mises en évidence par A. Tressaud, R. de Pape et P. Hagenmuller ([5]).

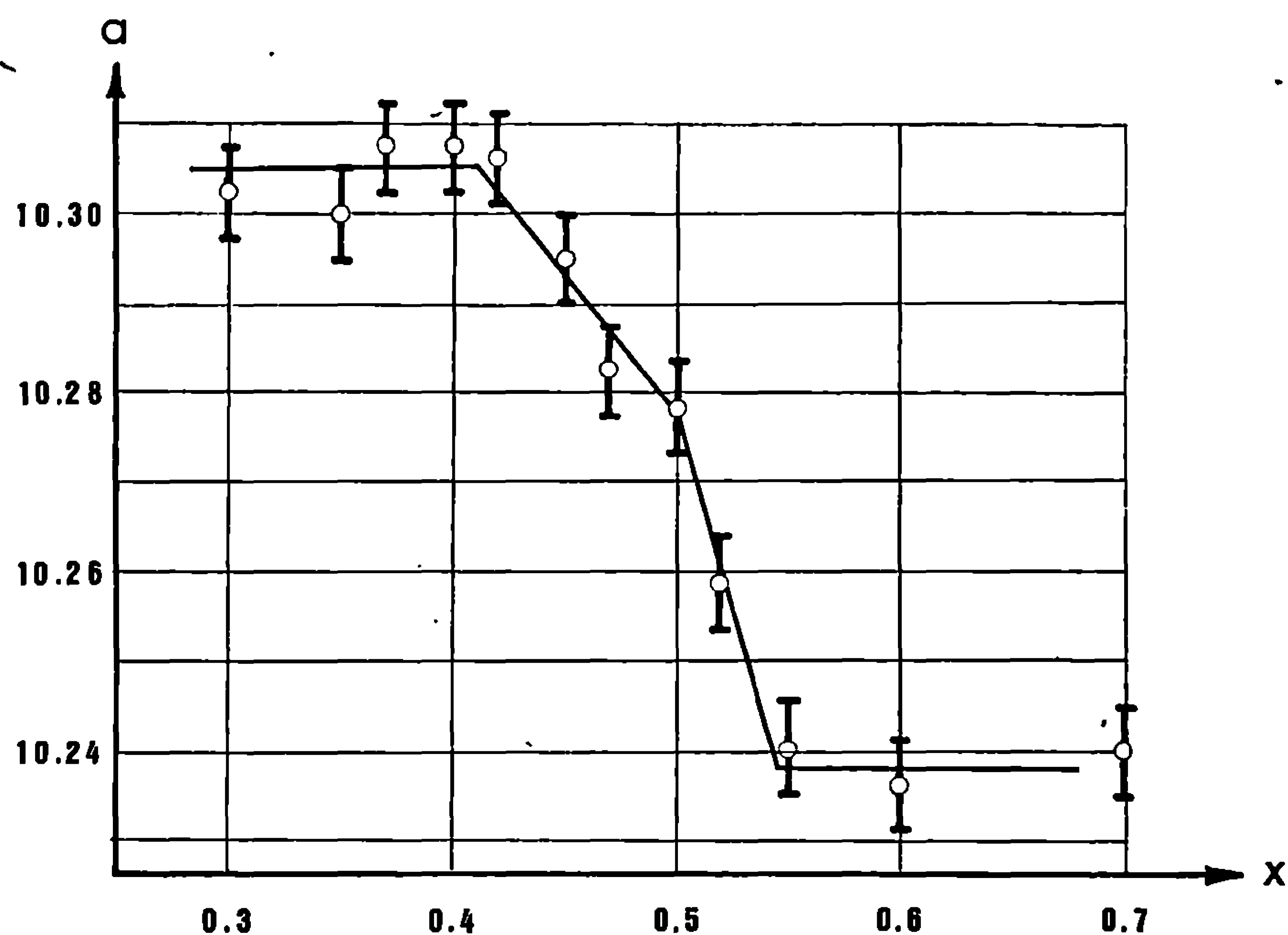
Nos phases sont obtenues à 800°C en tube d'or par interaction des fluorures en poudre RbF, CoF_2 et CrF_3, en atmosphère d'azote sec, et par action sous oxygène de l'oxyfluorure de niobium NbO_2F sur le mélange de composition $Rb_2O + Nb_2O_5$ ([6]). Le tableau I résume les résultats expérimentaux.

TABLEAU I.

$A_xM_xM'_{1-x}X_3$.	Domaine d'homogénéité.	Paramètre pour $x = 0,5$ (Å).	d_{exp} pour $x = 0,5$.	d_{calc} pour $x = 0,5$.	Z.
$Rb_xCo_xCr_{1-x}F_3$	$0,41 \leqq x \leqq 0,55$	$10,277 \pm 0,005$	3,84	3,80	8
$Rb_xNbO_{2+x}F_{1-x}$....	$0,49 \leqq x \leqq 0,55$	$10,492 \pm 0,005$	4,23	4,26	8

Le paramètre a reste constant avec x pour la phase oxyfluorée ; il diminue dans tout le domaine d'homogénéité pour la phase fluorée (*fig.* 1).

Les phases correspondant à la composition idéale $x = 0,5$ ont une structure voisine de celle des pyrochlores classiques oxygénés ou oxyfluorés $A_2M_2X_7$ tels $Cd_2Nb_2O_7$ (7) ou Cd_2NbTiO_6F (8) ; elles s'en



Évolution du paramètre de maille pour $Rb_xCo_xCr_{1-x}F_3$.

distinguent toutefois par l'absence du septième anion dont le site 8 b est occupé par l'ion alcalin. Le tableau II établit une comparaison entre les deux types de structure.

TABLEAU II.

Site.	Position origine $\bar{3}m$.	Pyrochlore 1er type $Cd_2Nb_2O_7$.	Pyrochlore 2e type $AMM'X_6$.
8 *b*.......	3/8.3/8.3/8	$O_{(2)}$	A
16 *c*.......	0.0.0	Nb	M, M'
16 *d*.......	1/2.1/2.1/2	Cd	–
48 *f*.......	*u*.1/8.1/8	$O_{(1)}$	X

La valeur du paramètre u a été déterminée pour $RbCoCrF_6$ et $CsNb_2O_5F$ — qui est très voisin de $RbNb_2O_5F$ — à partir de diffractogrammes établis avec le rayonnement K_α du cuivre, en utilisant les réflexions de distances réticulaires supérieures à 1,28 Å, soit 16 raies et 19 plans (*hkl*) :

	u.	R.
$RbCoCrF_6$...........	0,318 ± 0,005	0,11
$CsNb_2O_5F$.........	0,301 ± 0,005	0,14

Le raffinement a été conduit sur les intensités diffractées; nous supposons Co^{2+} et Cr^{3+} répartis statistiquement dans les sites 16 *c*.

Comme les structures bronzes de tungstène les pyrochlores du deuxième type possèdent un squelette tridimensionnel constitué de groupements octaédriques MF_6 partageant leurs sommets, les gros ions alcalins étant situés dans de grosses lacunes de rayon utile 1,80 Å; celles-ci, de symétrie tétraédrique, sont reliées entre elles par des hexagones gauches d'anions centrés sur les sites 16 *d* qui sont ici inoccupés; leur caractère zéolithique a d'ailleurs été mis en évidence par D. Babel et coll. ([3]).

Dans les systèmes étudiés, nous supposons que pour les valeurs de x inférieures à 0,5 l'occupation des sites 8 *b* n'est que partielle; pour les valeurs de x supérieures à 0,5 les ions alcalins quitteraient une partie des sites 8 *b* pour occuper les sites 16 *d* plus petits mais plus nombreux; la dimension de ces derniers ne leur permet théoriquement d'accueillir que des ions d'un rayon inférieur à 1,30 Å; le rubidium, de rayon 1,47 Å, ne pourrait donc les occuper que partiellement. Nous constatons bien que la substitution du césium ($r = 1{,}67$ Å) au rubidium abaisse la limite supérieure du domaine de la phase oxyfluorée de $x = 0{,}55$ à 0,51 sans modifier la limite inférieure.

La diminution du paramètre de maille avec le taux d'insertion du rubidium dans $RbCoCrF_6$ semble liée à l'augmentation de l'énergie réticulaire; la discontinuité de pente pour $x = 0{,}5$ est bien interprétée par notre hypothèse sur l'insertion du rubidium.

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) R. de Pape, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4527.
(2) R. de Pape, G. Gauthier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 803.
(3) D. Babel, G. Pausewang et W. Viebahn, *Z. Naturforschung*, 22 *b*, 1967, p. 1219.
(4) B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 540.
(5) A. Tressaud, J. Portier, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(6) En accord avec Rudorff et Krug (*Z. anorg. allgem. Chem.*, 329, 1964, p. 211) nous n'avons pu isoler le composé $RbNbO_3$.
(7) F. Jona, G. Shirane et R. Pepinski, *Phys. Rev.*, 98, n° 4, mai 1955.
(8) D. Laguitton et J. Lucas, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 105.

(*Laboratoire de Chimie du Solide
et de Mesures physiques,
Collège Scientifique Universitaire,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation du dithioorthoniobate de tétraméthylammonium.* Note (*) de MM. **Maurice Muller**, **Maurice J. F. Leroy** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont isolé, à partir d'une solution basique de Nb_2O_5, un nouveau sel de niobium : $[N(CH_3)_4]_3[NbO_2S_2]$. L'étude du spectre infrarouge de ce composé permet de proposer une symétrie C_{2v} pour l'ion $NbO_2S_2^{3-}$ dans le solide.

Introduction. — Certains orthothioniobates ont été préparés par voie sèche [(1), (2), (3)]; cependant, aucun oxothioniobate ne semble avoir été isolé à partir d'une solution. Nous nous sommes intéressés à l'action de H_2S sur une solution basique d'hémipentoxyde de niobium.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge permet de caractériser l'espèce niobique formée et de proposer une symétrie pour l'anion dans le solide.

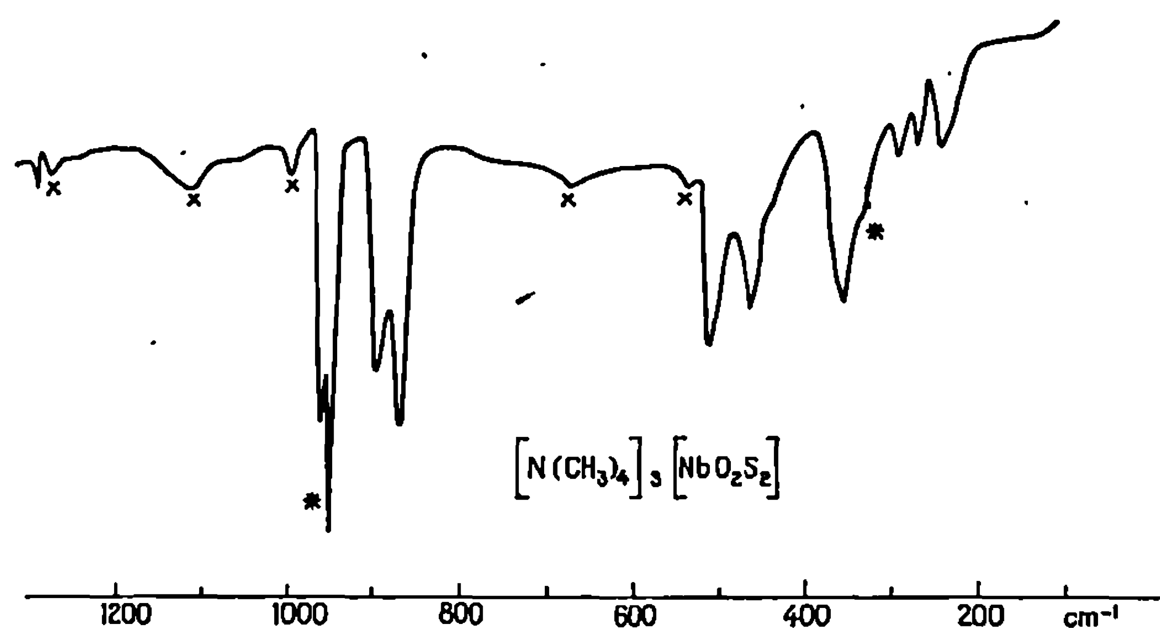
Partie expérimentale. — Le sel $[N(CH_3)_4]_3[NbO_2S_2]$ a été préparé d'une manière analogue au trithiomolybdate de tétraméthylammonium (4).

On dissout de l'hémipentoxyde de niobium dans une solution aqueuse concentrée de l'hydroxyde $N(CH_3)_4OH$; après saturation pendant quelques heures par H_2S, la solution est refroidie plusieurs jours à — 5°C. Les cristaux oranges obtenus sont filtrés, lavés à l'alcool froid et séchés sous azote; ils répondent à la formule $[N(CH_3)_4]_3[NbO_2S_2]$.

Tableau.

Fréquences observées.

ν(cm⁻¹) Infrarouge.	Intensité.	Indexation.	
1280	f	*	
1110	f	*	
995	f	*	
960	TF	* $[N(CH_3)_4]^+$	
950			
897	F	ν_s (Nb—O)	$\nu_1(A_1)$
872	TF	ν_{as} (Nb—O)	$\nu_6(B_1)$
675	f	*	
540	f	*	
514	TF	ν_{as} (Nb—S)	$\nu_8'(B_2)$
464	F	ν_s (Nb—S)	$\nu_2(A_1)$
356	TF	δ (O—Nb—O)	$\nu_3(A_1)$
333	ép.	* $[N(CH_3)_4]^+$	
297	m	δ (O—Nb—S)	$\nu_9(B_2)$ ou $\nu_7(B_1)$
271	m	δ (O—Nb—S)	» »
246	F	δ (S—Nb—S)	$\nu_4(A_1)$



Le spectre infrarouge de ce sel, en suspension dans le nujol, a été obtenu à l'aide d'un spectromètre « Beckman » I. R. 11 (*fig.*).

Discussion. — Si l'on admet pour l'ion $NbO_2S_2^{3-}$ la symétrie C_{2v} dans le solide, la théorie des groupes prévoit neuf vibrations fondamentales qui, pour un tel édifice, se répartiront suivant les représentations irréductibles :

$$\Gamma = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2.$$

Toutes ces vibrations sont actives en Raman et seule la vibration A_2 est inactive en infrarouge.

Pour attribuer les bandes d'absorption dues à l'anion $NbO_2S_2^{3-}$, nous avons procédé par analogie avec les ions $MoO_2S_2^{2-}$ et $WO_2S_2^{2-}$ (5).

Il faut noter que les fréquences suivies d'un astérisque dans le tableau ont été attribuées à des sulfures et polysulfures de tétraméthylammonium. En effet, une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium ne contenant pas de niobium et saturée à H_2S laisse déposer des cristaux par refroidissement qui présentent les fréquences correspondantes dans le spectre infrarouge. Dès lors, nous disposons de huit fréquences attribuables à l'ion $NbO_2S_2^{3-}$ et nous pouvons raisonnablement tenter de les attribuer dans l'hypothèse d'une symétrie C_{2v}.

Les deux bandes situées à 897 et 872 cm^{-1} représentent, sans ambiguïté, les vibrations de valence des liaisons Nb—O. Par comparaison des intensités nous avons attribué la bande à 897 cm^{-1} à la vibration symétrique de la liaison Nb—O et la bande à 872 cm^{-1} à la vibration asymétrique de cette même liaison.

De la même façon, nous avons attribué les bandes à 514 et 464 cm^{-1} respectivement aux vibrations asymétrique et symétrique de la liaison Nb—S. Le fait que ces valeurs soient plus élevées que la fréquence $\nu(Nb—S) = 428\ cm^{-1}$ trouvée par W. P. F. A. M. Omloo et F. Jellinek (6) dans le sel Cu_3NbS_4 confirme la conclusion de notre étude des oxothioanions (7) selon laquelle l'ordre de la liaison Me—S (Me = W, Mo, As, P) est maximal pour les ions $MeO_2S_2^{n-}$.

On trouve ensuite une bande intense à 356 cm^{-1} due à la vibration de déformation de l'angle $(\widehat{O-Nb-O})$, ceci en tenant compte des spectres des orthoniobates qui présentent généralement une bande d'absorption dans cette région ([8]).

Reste à attribuer les trois bandes respectivement à 297, 271 et 246 cm^{-1}. La bande à 246 cm^{-1} correspondant à l'énergie la plus faible est due à la vibration de déformation de l'angle $(\widehat{S-Nb-S})$. Les bandes à 297 et 271 cm^{-1} correspondent aux vibrations B_1 et B_2 de déformation des angles $(\widehat{O-Nb-S})$; elles sont en effet situées, tout comme pour les ions $MoO_2S_2^{2-}$ et $WO_2S_2^{2-}$, entre les vibrations des angles $(\widehat{O-Nb-O})$ et $(\widehat{S-Nb-S})$.

Il est à noter que seule une analyse en coordonnées normales nous permettra de lever l'ambiguïté de l'attribution pour ces deux bandes.

Conclusion. — Il a été possible d'isoler un nouveau thioniobate de tétraméthylammonium à partir d'une solution basique concentrée de Nb_2O_5 saturée par H_2S. L'analyse du spectre infrarouge du composé $[N(CH_3)_4]_3[NbO_2S_2]$ permet de penser que l'édifice ionique $NbO_2S_2^{3-}$ possède la symétrie C_{2v} dans le solide.

On comprend tout l'intérêt de ce sel pour l'étude comparative de la série des ions $[NbO_{4-x}S_x]^{3-}$.

(*) Séance du 6 avril 1970.

([1]) F. Hullinger et R. Hultgren, *Z. Krist.*, 84, 1933, p. 204.
([2]) A. E. Van Arkel et C. Crevecœur, *J. Less-Common Metals*, 5, 1963, p. 177.
([3]) C. Crevecœur, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 757.
([4]) M. J. F. Leroy, G. Kaufmann, R. Charlionet et R. Rohmer, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 601.
([5]) M. J. F. Leroy et G. Kaufmann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3586.
([6]) W. P. F. A. M. Omloo et F. Jellinek, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 88, 1969, p. 1205.
([7]) M. J. F. Leroy, M. Burgard et A. Muller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (sous presse).
([8]) M. Muller, *Thèse*, Strasbourg, 1970.

(Laboratoire de Chimie minérale et structurale, associé au C. N. R. S., Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de la cyclohexanone par des alcoolates alcalins hétérofonctionnels.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Coïc**, **Patrick Rollin** et **Ralph Setton**, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation de la cyclohexanone en présence de solutions alcooliques d'alcoolates hétérofonctionnels à chaud conduit dans la majorité des cas à des composés possédant le squelette du tricyclo-(7.3.1.0^{2,7})-tridécane. Toutefois, les rendements en produits de condensation sont en général faibles pour les alcoolates α- ou β-substitués, ce qui semble dû au pouvoir réducteur peu élevé des alcools utilisés ainsi qu'à la haute réactivité des aldéhydes formés *in situ* qui ont une forte tendance à donner des produits d'autocondensation.

L'étude de la condensation de la cyclohexanone en présence d'alcoolates primaires simples en solution dans les alcools correspondants et à chaud a montré que l'on obtenait les dérivés 8-alcoylés de l'hydroxy-2 tricyclo-(7.3.1.0^{2,7})-tridécanone-13 ou du dihydroxy-2.13 tricyclo-(7.3.1.0^{2,7})-tridécane ([1]).

L'avantage du mode opératoire proposé résidant essentiellement dans l'utilisation d'alcools et non des aldéhydes correspondants (qui sont d'une préparation délicate et d'une stabilité très limitée), il nous a semblé intéressant d'étendre la réaction à des alcools primaires hétérofonctionnels en vue d'obtenir des dérivés portant sur le carbone 8 des substituants plus réactifs que les groupes alcoyle, ce qui permettrait d'augmenter les possibilités de synthèse dans cette série.

Les résultats sont consignés dans le tableau I.

Signalons enfin les essais effectués avec l'éthylèneglycol et les trois éthanolamines qui n'ont donné que des produits d'autocondensation de la cyclohexanone, à l'exception de la monoéthanolamine qui réagit selon un mode tout à fait différent pour donner quantitativement l'oxa-1 aza-4 spiro-(4.5) décane ([2]).

Les bas rendements observés peuvent s'expliquer en premier lieu par le faible pouvoir réducteur des méthanols ou des éthanols substitués étudiés : le transfert de l'ion hydrure, qui constitue l'étape déterminante dans l'oxydation d'Oppenauer, serait en effet inhibé par la présence en α et en β du groupe hydroxyle d'un substituant à caractère attracteur marqué tel qu'un groupe aminé ou alcoxylé ([3]).

Une rapide étude d'oxydabilité de certains alcools utilisant le système para-quinone/isopropylate d'aluminium ([4]) avec dosage de l'aldéhyde formé par chromatographie en phase vapeur, effectuée à titre de comparaison, a donné les résultats suivants (tableau II).

Les résultats de la condensation se trouvent ainsi confirmés bien que les rendements d'oxydation soient en général inférieurs : la plupart des aldéhydes obtenus s'altèrent en effet très rapidement à l'état libre.

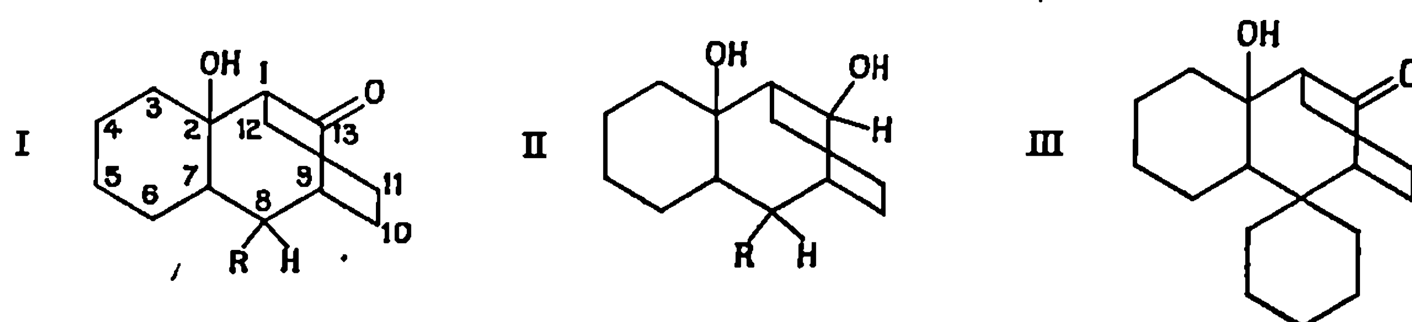


TABLEAU I.

Alcool R—CH₂OH R.	Produit obtenu.	F (°C).	Rdt (%).	Remarques.
C_6H_5-	II	196	31	–
$CH_2=CH-$	–	–	0	Copolymère résineux type cétolique
C_4H_3O-	I	189	6	Sous-produit hydroxylé, F ~ 270°C
C_4H_7O-	–	–	–	Cétol III, F 187°C
$C_6H_5-CH_2-$	I	186	6	*Voir* nota (*)
CH_3O-CH_2-	I	143	13	Traces de III
$C_2H_5O-CH_2-$	I	137	16	–
$(CH_3)_2N-CH_2-$	–	–	0	–
$(C_2H_5)_2N-CH_2-$	–	–	0	–
$(CH_2)_4N-CH_2-$	–	–	0	–
$(CH_2)_5N-CH_2-$	II	205	Traces	Picrate, F 200°C
$HN(CH_2CH_2)_2N-CH_2-$	–	–	0	–
$O(CH_2CH_2)_2N-CH_2-$	I	173	8	Picrate, F 225°C
$(CH_3)_2N-CH_2CH_2-$	I	134	20	Picrate, F 199°C/iodométhylate, F 260°C
$C_6H_5-CH_2CH_2-$	I	143	30	–

(*) Dans ce cas, on obtient des quantités importantes de diphényl-2.4 hydroxy-3 butanal, qui résulte de l'aldolisation du phénylcétaldéhyde formé; de plus, on isole 2 à 3 % de la dicétone IV (F 222°C) qui proviendrait d'une dimérisation du type Michaël de la phényléthylidène-2 cyclohexanone :

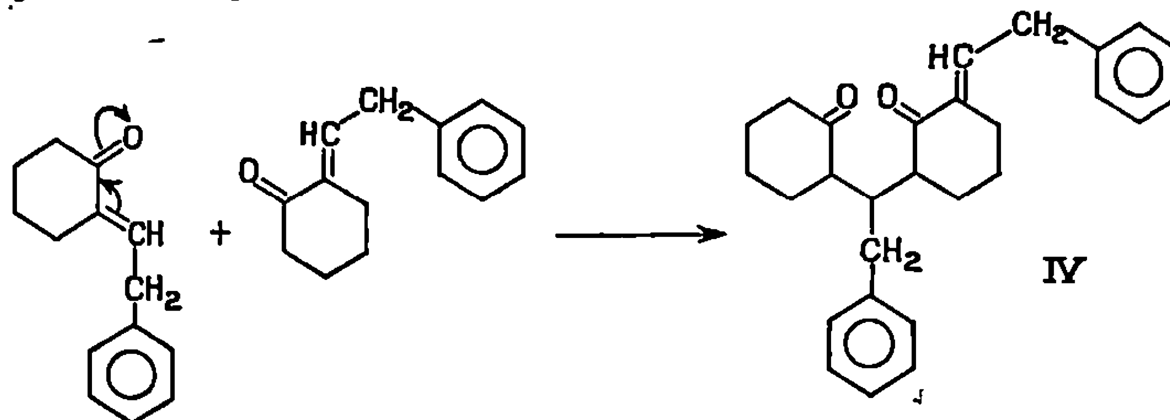


TABLEAU II.

Alcool.	Aldéhyde, Rdt (%).	Alcool.	Aldéhyde, Rdt (%).
Benzylique	37	Éthoxyéthanol	5
Furfurylique	5	Morpholinoéthanol	0
Phényléthanol	0		

Une deuxième raison pouvant expliquer la faiblesse des rendements en produits de condensation est précisément la réactivité très élevée de ces mêmes aldéhydes qui ont une forte tendance à se polymériser (résinification de l'acroléine, du furfural) ou à se crotoniser (cas des éthanals substitués qui possèdent un groupe méthylène fortement activé par la fonction aldéhyde et la présence d'un groupement attracteur).

Les deux facteurs d'inhibition cités affectent l'ensemble des méthanols et éthanols utilisés, à l'exception de l'alcool benzylique dont le haut pouvoir réducteur est connu (5) et qui libère par oxydation un aldéhyde moins réactif que les autres du point de vue de l'autocondensation.

Si l'on considère enfin le cas des deux propanols γ-substitués on constate un retour à des rendements de condensation à peu près normaux, l'effet du substituant étant alors très atténué; il semble donc que les possibilités de synthèse doivent être plus étendues avec de tels alcools primaires et c'est pourquoi une étude est actuellement menée dans cette direction.

(*) Séance du 6 avril 1970.

(1) J.-P. Coïc, P. Rollin et R. Setton, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1964. (Les conditions expérimentales précisées dans cette Note ont été reproduites dans le présent travail.)

(2) A. C. Cope et E. M. Hancock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1503.

(3) R. E. Lutz et R. L. Wayland Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1639.

(4) M. Yamashita et T. Matsumura, *J. Chem. Soc. Japan*, 64, 1943, p. 506.

(5) L. Palfray, S. Sabetay et P. Mastagli, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1523.

(Laboratoire de Chimie IV
de la Faculté des Sciences,
Domaine Universitaire de la Source,
45-Orléans-02,
Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyanate et oxazinones de la série anthracénique.* Note (*) de MM. **Mir Hedayatullah, Jacques Pailler** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et étude de la réactivité du carbéthoxy-2 cyanato-3 anthracène vis-à-vis d'agents nucléophiles tels que l'eau, l'hydrogène sulfuré, l'acide acétique, la triéthylamine, l'ammoniac, les amines primaires et les phénols.

A notre connaissance aucun cyanate ou oxazinone de la série anthracénique n'est décrit dans la littérature.

Nous présentons ici l'extension à cette série de nos précédentes recherches sur la réactivité des cyanates benzéniques et naphtaléniques [(1), (2)].

Nous avons soumis le carbéthoxy-2 hydroxy-3 anthracène 1 à l'action du bromure de cyanogène en présence de triéthylamine en milieu acétonique vers 0° et obtenu le carbéthoxy-2 cyanato-3 anthracène 2 dont nous avons

TABLEAU.

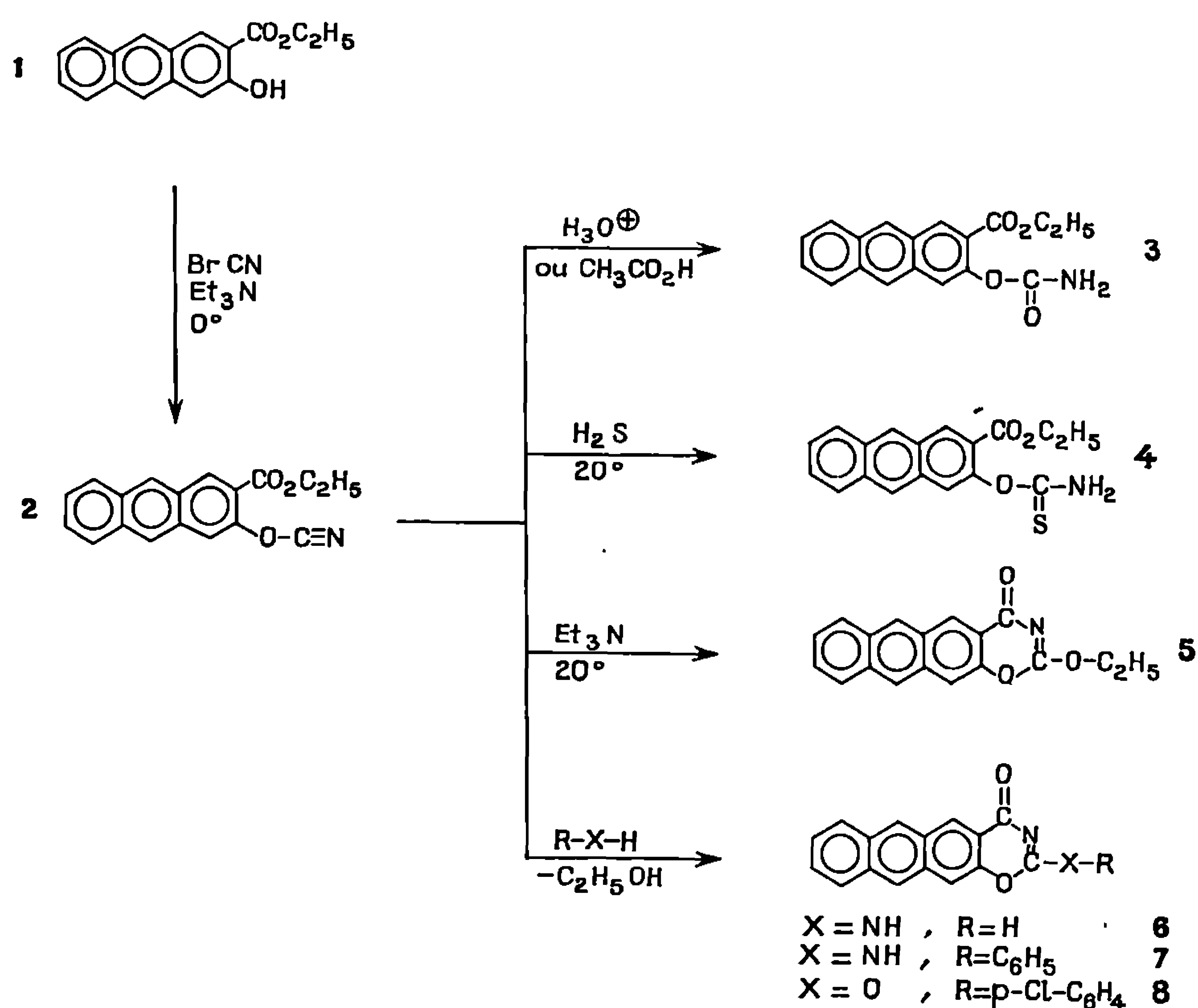
Composé n°.	F(°C).	Formule.		Analyse (%). C.	H.	N.	Spectre infrarouge (cm⁻¹).
1.....	120	$C_{17}H_{14}O_3$	calc.	76,67	5,29	–	ν_{OH} = 3 180
			tr.	76,59	5,16	–	$\nu_{C=O}$ = 1 675
2.....	135	$C_{18}H_{13}NO_3$		74,21	4,49	4,80	$\nu_{C\equiv N}$ = 2 225
				74,10	4,40	5,00	$\nu_{C=O}$ = 1 690
							ν_{C-O-C} = 1 175
3.....	215	$C_{18}H_{15}NO_4$		69,89	4,88	4,52	ν_{NH} = 3 400, 3 250
				69,57	4,93	4,13	$\nu_{C=O}$, ester = 1715
							$\nu_{C=O}$, uréthanne = 1620
4.....	204 (déc.)	$C_{18}H_{15}NO_3S$		66,42	4,67	4,30	ν_{NH} = 3 170, 3 090
				66,76	4,25	4,17	$\nu_{C=O}$ = 1 700
							$\nu_{C=S}$ = 1 150
5.....	277	$C_{18}H_{13}NO_3$		74,21	4,49	4,80	$\nu_{C=O}$ = 1 700
				74,64	4,33	4,93	–
6.....	385 (déc.)	$C_{16}H_{10}N_2O_2$		73,27	3,84	10,68	ν_{NH} = 3 375, 3 040
				72,59	4,08	10,17	$\nu_{C=O}$ = 1 625
7.....	340 (déc.)	$C_{22}H_{14}N_2O_2$		78,09	4,17	8,27	ν_{NH} = 3 220
				77,65	4,30	8,45	$\nu_{C=O}$ = 1 670
8.....	360 (subl.)	$C_{22}H_{12}ClNO_3$		70,68	3,23	3,74	$\nu_{C=O}$ = 1 685
				70,58	3,63	3,71	–

étudié la réactivité vis-à-vis de l'eau en milieu acide, de l'acide acétique pur, de l'hydrogène sulfuré et isolé respectivement le carbamate 3 et le thiocarbamate 4 correspondants.

Par ailleurs, nous avons noté que l'action d'une quantité équimoléculaire de triéthylamine, à la température ordinaire, sur une solution acétonique du carbéthoxy-2 cyanato-3 anthracène conduit à une cyclisation intramoléculaire, avec formation de l'éthoxy-2 anthra-[2'.3'] 4H-oxazine-1.3 one-4, 5.

Nous avons ensuite examiné la possibilité d'obtention d'oxazinones de cette série par cyclisation intermoléculaire entre le cyanate 2 et des agents nucléophiles tels que l'ammoniac, l'aniline et le *p*-chlorophénol.

SCHÉMA I

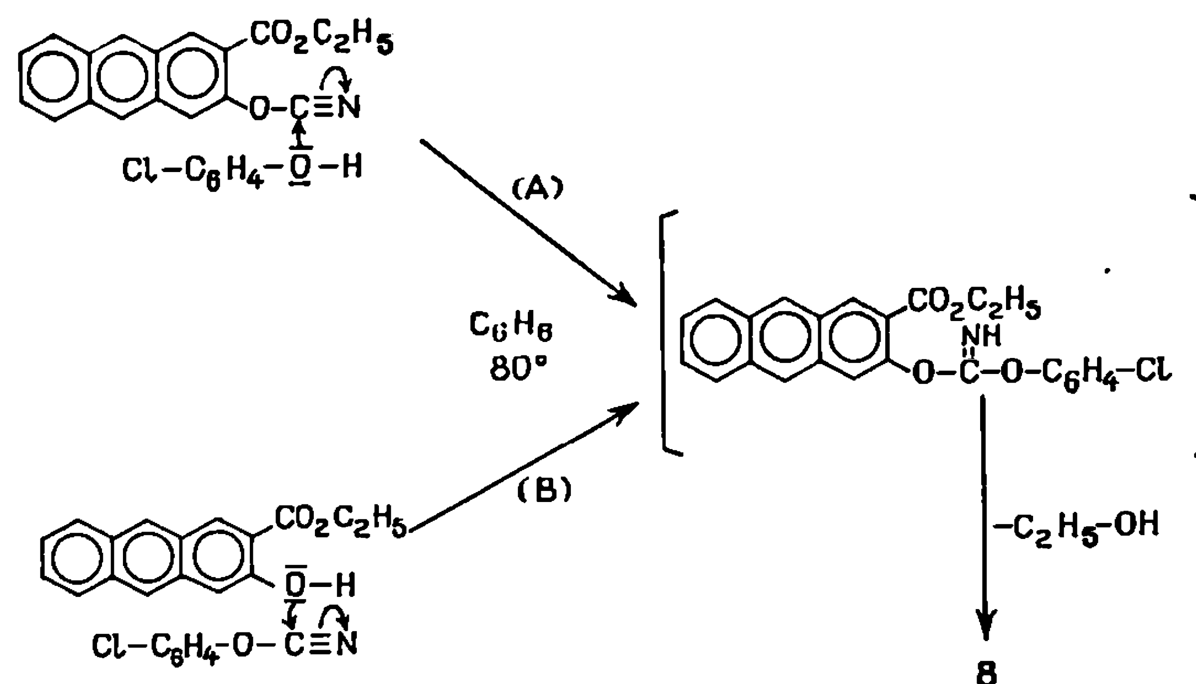


Effectivement ces anthra-[2'.3'] oxazine-1.3 ones-4 substituées en position 2 se forment, avec de bons rendements, en se plaçant dans les conditions expérimentales exposées précédemment ([2]).

Signalons aussi que la *p*-chlorophénoxy-2 anthra-[2'.3']oxazine-1.3 one-4, 8, peut se former soit par action du carbéthoxy-2 cyanato-3 anthracène sur le *p*-chlorophénol en solution dans le benzène à ébullition, en présence de triéthylamine comme catalyseur (schéma II A), soit par action

du cyanate de *p*-chlorophényle sur le carbéthoxy-2 hydroxy-3 anthracène dans les mêmes conditions opératoires (schéma II B).

Schéma II



Les spectres d'absorption dans l'infrarouge et les résultats de l'analyse élémentaire qui sont consignés dans le tableau sont en accord avec l'identité assignée aux produits préparés.

(*) Séance du 6 avril 1970.

(¹) M. Hedayatullah, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1572.

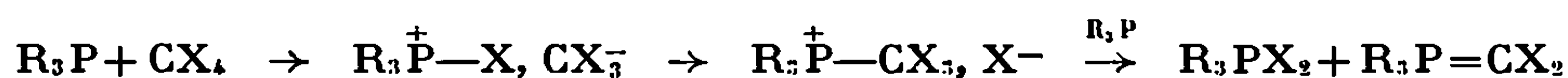
(²) M. Hedayatullah, A. Nunes, A. Binick et L. Denivelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2729.

(*Conservatoire National des Arts et Métiers, Chaire de Chimie textile et tinctoriale,* 292, *rue Saint-Martin,* 75-*Paris*, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les polyhalogénoacroléines et leurs dérivés. Synthèse de polyhalogénobutadiènes et de la phényl-2 dichloro-3.3 acroléine.* Note (*) de MM. **Claude Raulet** et **Émile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèse à partir de di- et de trihalogénoacroléines de $CCl_2{=}CH{-}CH{=}CBr_2$, $CBr_2{=}CH{-}CH{=}CBr_2$, $CCl_2{=}CCl{-}CH{=}CBr_2$, $CCl_2{=}CBr{-}CH{=}CBr_2$, $CI_2{=}CCl{-}CH{=}CBr_2$, $CCl_2{=}CCl{-}CH{=}CHBr$, $CCl_2{=}CCl{-}C{\equiv}CBr$, $CCl_2{=}CCl{-}(C{\equiv}C)_2{-}CCl{=}CCl_2$; synthèse de $CCl_2{=}C(C_6H_5){-}CHO$, $CCl_2{=}C(CH_3){-}CO_2Et$, $CBr_2{=}C(CH_3){-}CO_2Et$.

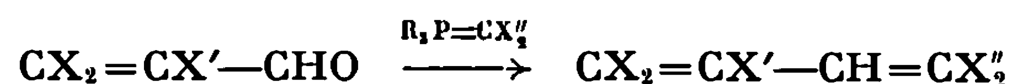
Deux Notes décrivant la transformation de l'aldéhyle benzoïque en dihalogénostyrolènes $C_6H_5{-}CH{=}CX_2$ par action d'une solution dans CCl_4 de $(C_6H_5)_3P$ à 60° [1] ou d'une solution dans CH_2Cl_2 de $(C_6H_5)_3P$ et de CBr_4 à la température ordinaire [2], furent publiées presque simultanément en 1962. La transformation implique la formation d'un P-ylure selon le mécanisme [3] :



$$R_3P + CX_4 \rightarrow R_3\overset{+}{P}{-}X,\ CX_3^- \rightarrow R_3\overset{+}{P}{-}CX_3,\ X^- \xrightarrow{R_3P} R_3PX_2 + R_3P{=}CX_2$$

A notre connaissance, leurs auteurs n'ont pas généralisé à d'autres aldéhydes ces méthodes séduisantes par leur remarquable simplicité. Dans le cadre de nos recherches sur les composés polyhalovinylés, nous avons cherché à les appliquer, d'une part à la transformation en polyhalogénobutadiènes des acroléines du type $CX_2{=}CX'{-}CHO$ ($X =$ halogène, $X' =$ halogène ou H) dont nous avons antérieurement décrit la préparation à partir des éthers vinyliques [4], d'autre part à la synthèse d'un représentant d'un type encore inconnu d'acroléines, les aryl-2 dihalogéno-3.3 acroléines $CX_2{=}CAr{-}CHO$ dont on peut prévoir d'intéressantes applications en synthèse.

1. *Tétra et pentahalogénobutadiènes.*



$$CX_2{=}CX'{-}CHO \xrightarrow{R_3P{=}CX''_2} CX_2{=}CX'{-}CH{=}CX''_2$$

Les dérivés $X''{=}Cl$ n'ont pu être obtenus par l'action sur les halogénoacroléines de $P(C_6H_5)_3 + CCl_4$ qui donne lieu à la formation immédiate à température ordinaire d'un précipité brunissant par repos et se transformant par chauffage en une masse goudronneuse. Il est, par contre, possible de préparer avec d'assez bons rendements les dérivés $X''{=}Br$ encore inconnus, en opérant vers 0° et utilisant un excès de réactif (0,1 mole de phosphine, 0,05 mole de CBr_4 et 250 cm³ de CH_2Cl_2 pour 0,025 mole d'aldéhyde). Dans ces conditions, la réaction est pratiquement instantanée (disparition de la bande $C{=}O$ sur le spectre infrarouge du mélange) ; avant évaporation du solvant, le mélange est versé dans un égal volume d'hexane

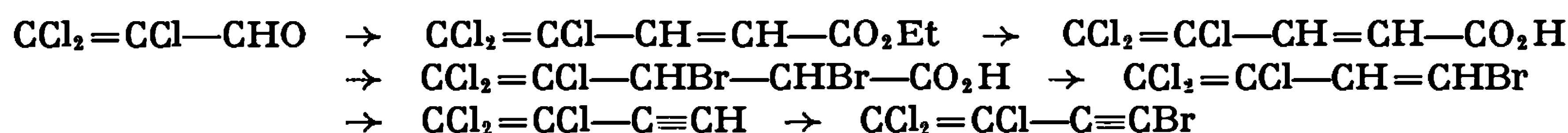
(précipitation et séparation par filtration de l'oxyde de triphénylphosphine) ou agité avec de l'eau; le diène est extrait du résidu par agitation avec de l'hexane puis distillé (dans le cas de $CI_2{=}CCl{-}CH{=}CBr_2$, le diène est séparé en dissolvant le résidu gommeux obtenu dans de l'alcool que l'on verse ensuite dans un excès d'eau).

TABLEAU I.

	Rdt (%).	É (°/mm).	n_D.	d_4.
$CCl_2{=}CH{-}CH{=}CBr_2$ (*)	76	71,5–72,5/1,5	1,6265/22,5	2,101/22,5
$CBr_2{=}CH{-}CH{=}CBr_2$	72	F 64–65	–	–
$CCl_2{=}CCl{-}CH{=}CBr_2$	62	83–84/2	1,6040/21,5	2,126/21,5
$CCl_2{=}CBr{-}CH{=}CBr_2$	57	94–95/2	1,6235/21,5	2,365/21,5
$CI_2{=}CCl{-}CH{=}CBr_2$	44	134–136/1	>1,70/23	2,970/23

(*) F (éther de pétrole) 21-21°,5.

L'action de la potasse méthanolique sur $CCl_2{=}CCl{-}CH{=}CBr_2$ permet de préparer l'ényne $CCl_2{=}CCl{-}C{\equiv}CBr$ (Rdt 57 %), $É_2$ 50°, n_D^{19} 1,5928, d_4^{19} 1,870, que nous avons également préparé, pour comparaison, à partir de la même acroléine initiale par la méthode suivante :


$$CCl_2{=}CCl{-}CHO \rightarrow CCl_2{=}CCl{-}CH{=}CH{-}CO_2Et \rightarrow CCl_2{=}CCl{-}CH{=}CH{-}CO_2H \rightarrow CCl_2{=}CCl{-}CHBr{-}CHBr{-}CO_2H \rightarrow CCl_2{=}CCl{-}CH{=}CHBr \rightarrow CCl_2{=}CCl{-}C{\equiv}CH \rightarrow CCl_2{=}CCl{-}C{\equiv}CBr$$

La préparation de l'acide dibromé a été décrite par Pochat [5]; sa transformation en diène de configuration *cis* fut réalisée avec un rendement de 82 % par action de $NaHCO_3$ en milieu acétonique selon le méthode de Cristol et Norris [6] : liquide $É_3$ 54-55°, n_D^{20} 1,5735, d_4^{20} 1,828.

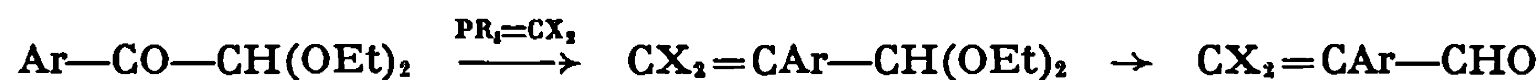
L'acétylénique vrai obtenu par action de la potasse méthanolique est un liquide peu stable, brunissant rapidement à la lumière; il n'est heureusement pas nécessaire de l'isoler à l'état pur pour préparer le bromoacétylénique : la solution éthérée obtenue par extraction à l'abri de la lumière après déshydrohalogénation est immédiatement agitée à 0° avec une solution de NaOBr (Rdt 60 % par rapport au tétrahalogénodiène).

Signalons que le couplage $CCl_2{=}CCl{-}C{\equiv}CH$ et de son dérivé bromé selon la méthode de Cadiot et Chodkiewicz [7], permet de préparer le dérivé :


$$CCl_2{=}CCl{-}(C{\equiv}C)_2{-}CCl{=}CCl_2$$

aiguilles blanches, F (alcool à 75 %) 108,5-109°,5, se décomposant avec flamme vers 250°.

2. *Phényldichloroacroléine* $CCl_2{=}C(C_6H_5){-}CHO$. — On peut envisager la synthèse suivante des aldéhydes de ce type :


$$Ar{-}CO{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow{PR_3=CX_2} CX_2{=}CAr{-}CH(OEt)_2 \rightarrow CX_2{=}CAr{-}CHO$$

Nous avons précédemment montré [8] que les acétal-cétones de départ ne pouvaient être préparés comme l'indiquait la littérature par action des alcoolates sur les dihalogénoacétophénones [formation de

Ar—C(OEt$_2$)—CHO]. On les obtient par contre avec de bons rendements à partir du diéthoxyacétonitrile selon la méthode de Dulou et Savostianoff [9].

A l'inverse de ce que nous avons observé dans l'étude précédente, seule l'action de $CCl_4 + P(C_6H_5)_3$ sur l'acétal-cétone Ar=C_6H_5 conduit au résultat cherché : après un chauffage pendant 12 h à 60°, en utilisant 3 moles de phosphine par mole d'acétal, rendement de 71,5 % en acétal $É_5$ 133,5-134°,5, n_D^{23} 1,5200, d_4^{23} 1,555 qu'une formolyse selon Gorgues [10] (15 mn à 100°) transforme quantitativement en acroléine, liquide jaune pâle, $É_5$ 115-116°, F (éther de pétrole) 22,5-23°,5, $n_D^{23,5}$ 1,5910, $d_4^{23,5}$ 1,311, oxime F 152,5-153°,5, dinitro-2.4 phénylhydrazone F (benzène) 219-220°, oxydé par le mélange sulfochromique en milieu acétonique en l'acide correspondant F 131-132°.

Nous n'avons, par contre, pu obtenir de la même façon avec CBr_4 le dérivé dibromé : aucune transformation à la température ordinaire ou de reflux du mélange dans CH_2Cl_2. Il est possible que cet échec soit imputable à une gène stérique liée à l'encombrement du radical phényle; nous avons en effet constaté que le pyruvate d'éthyle réagit normalement avec les ylures dérivés de CCl_4 et CBr_4 :

$CCl_2=C(CH_3)-CO_2Et$: Rdt 39 % après 4 h de chauffage à 60°, liquide $É_{30}$ 85-86°, n_D^{20} 1,4685, d_4^{20} 1,225; acide correspondant F 65-66°.

$CBr_2=C(CH_3)-CO_2Et$: Rdt 66 % (réaction instantanée à 0°), liquide $É_{10}$ 99-100°, n_D^{20} 1,5150, d_4^{20} 1,750; acide correspondant F 98,5-99°.

3. *Spectres des composés obtenus.* — Solutions dans CCl_4; référence interne T. M. S.

TABLEAU II.

	ν (cm⁻¹).		δ.10⁻⁶
	C=C.	C=O ou C≡C.	CH=C.
$CCl_2=CH-CH=CBr_2$	1549-1599	–	6,53-7,15 (*)
$CBr_2=CH-CH=CBr_2$	1530-1549	–	7,06
$CCl_2=CCl-CH=CBr_2$	1571-1610	–	7,10
$CCl_2=CBr-CH=CBr_2$	1564-1606	–	7,05
$CI_2=CCl-CH=CBr_2$	1549-1575-1600	–	6,97
$CCl_2=CCl-CH=CHBr$	1527-1578-1620	–	6,64-6,87 (**)
$CCl_2=CCl-C\equiv CBr$	1563	2198	–
$(CCl_2=CCl-C\equiv C)_2$	1543	2150	–
$CCl_2=C(C_6H_5)-CH(OEt)_2$	1608	–	CH : 5,47
$CCl_2=C(C_6H_5)-CHO$	1564	1690	CHO : 10,27
$CCl_2=C(CH_3)-CO_2H$	1581	1697	CH_3 : 2,17
$CBr_2=C(CH)_3-CO_2H$	1565	1700	CH_3 : 2,13

(*) J = 10,5 Hz. — (**) J = 8,2 Hz.

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) R. Rabinowitz et R. Marcus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1312.
(2) F. Ramirez, N. B. Desai et N. Mc Kelvie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1745.
(3) B. Miller, *Topics in phosphorous chemistry*, Interscience Publishers, 2, 1965, p. 133;

B. Castro, R. Burgada, G. Lavielle et J. Villieras, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1067.

([4]) M. Levas et E. Levas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1800; C. Raulet et M. Levas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2147.

([5]) F. Pochat, A. Le Coq et E. Levas, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 135.

([6]) S. J. Cristol et W. P. Norris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2645.

([7]) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 241, 1956, p. 1055; W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 13e série, 2, 1957, p. 819.

([8]) C. Raulet et E. Levas, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 996.

([9]) R. Dulou et D. Savostianoff, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 564.

([10]) A. Gorgues, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1130.

(Laboratoire de Chimie organique C,
Faculté des Sciences de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.)

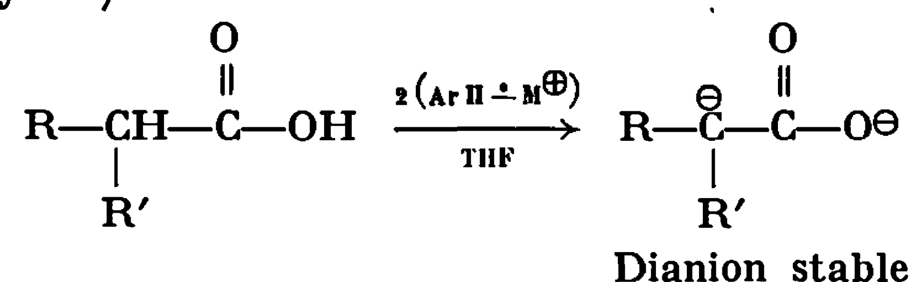
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse générale directe d'acides β-hydroxylés.* Note (*) de M. **Benjamin Angelo**, présentée par M. Henri Normant.

On connaît peu de méthodes avantageuses pour accéder aux acides-alcools 1, 3. On fait appel généralement à la réaction de Réformatsky qui conduit dans un premier stade aux esters-alcools 1.3. La saponification de ces derniers s'accompagne le plus souvent de réactions secondaires indésirables.

La méthode de synthèse que nous proposons permet l'obtention en une seule étape, avec de bons rendements, des acides-alcools 1.3. C'est un procédé général, rapide et commode.

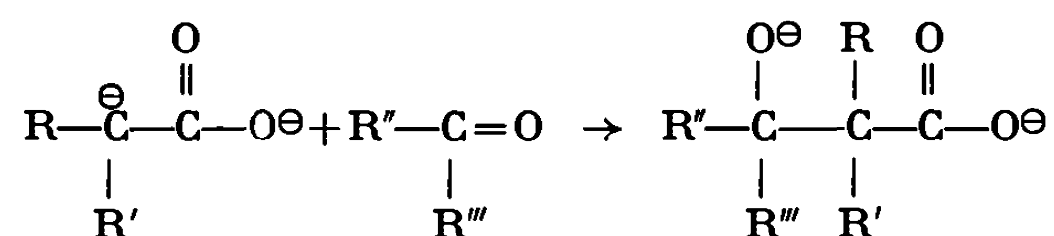
Nous avons montré [(1), (2)], l'intérêt que présentent les anions-radicaux du type $(ArH)^{\dot{-}}M^{\oplus}$ (ArH = naphtalène, phénanthrène, biphényle, etc., M = Li, Na, K) en tant qu'agents puissants de métallation et de réduction.

A l'aide de ces mêmes réactifs on peut condenser aisément divers acides aliphatiques, cyclaniques ou aromatiques, avec des dérivés carbonylés (cétones ou aldéhydes) :





Le dianion ainsi formé se condense avec le dérivé carbonylé :



R' : radical aliphatique, cyclanique ou aromatique;
R''' : H ou radical aliphatique ou aromatique.

Après hydrolyse à l'eau et acidification on obtient directement l'acide-alcool 1.3. Le milieu réactionnel, suffisamment homogène, facilite cette condensation.

La métallation de l'acétate de tertiobutyle (3) et de l'acétate d'éthyle (4) a été étudiée ces dernières années. Le premier de ces procédés fait intervenir un réactif de Grignard pour la préparation du complexe chloromagnésien de l'acétate de tertiobutyle. La méthode de Ch. R. Hauser (4) fait appel à l'amidure de Li dans l'ammoniac liquide. Si les rendements sont bons avec l'acétate d'éthyle, avec le propionate d'éthyle ils baissent à 21 %. De toutes manières, le problème de la saponification des esters-alcools 1.3 obtenus reste posé.

Nos résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU.

N°	Acide.	Dérivé carbonylé.	Produits obtenus.	Rdt %.
1	CH_3CO_2H	$C_6H_5COC_6H_5$	$C_6H_5-C(OH)(C_6H_5)-CH_2CO_2H$	58
2	»	=O	OH, $-CH_2CO_2H$	38
3	»	CH_3 CH_3 =O CH_3	CH_3 CH_3 OH, $-CH_2CO_2H$ CH_3	57,5
4	»	$CH_3(CH_2)_4COCH_3$	$CH_3(CH_2)_4-C(OH)(CH_3)-CH_2CO_2H$	37,3
5	»	$CH_3(CH_2)_6CHO$	$CH_3(CH_2)_6CHOHCH_2CO_2H$	80 (*)
6	»	N —CO—	N OH —C—CH_2CO_2H	62
7	$CH_2=CHCH_2CO_2H$	=O	OH, $-CH_2-C(H)=C(H)-CO_2H$ *trans*	(**)
8	$CH_3CH_2CO_2H$	p-$CH_3OC_6H_4COC_6H_5$	p-$CH_3OC_6H_4-C(OH)(C_6H_5)-CH(CH_3)-CO_2H$	38
9	$CH_3CH_2CO_2Na$	»	»	44
10	»	$C_6H_5COC_6H_5$	$C_6H_5-C(OH)(C_6H_5)-CH(CH_3)-CO_2H$	60

Nº	Acide.	Dérivé carbonylé.	Produits obtenus.	Rdt %.
11	$CH_3CH_2CH_2CO_2H$	$C_6H_5COC_6H_5$	$C_6H_5—C(OH)(C_6H_5)—CH(C_2H_5)—CO_2H$	60
12	$CH_3CH_2CH_2CO_2H$	cyclohexanone (⬡=O)	1-hydroxycyclohexyl—$CH(C_2H_5)—CO_2H$	43
13	$CH_3CH(CH_3)—CO_2H$	$C_6H_5COC_6H_5$	$C_6H_5C(OH)(C_6H_5)—C(CH_3)_2—CO_2H$	66,6
14	$CH_3(CH_2)_6CH_2CO_2H$	$C_6H_5COC_6H_5$	$C_6H_5—C(OH)(C_6H_5)—CH(CH_2(CH_2)_5CH_3)—CO_2H$	46,3

(*) Rendement en produit brut. L'acide β-hydroxylé a été caractérisé par son sel de benzylisothiouronium, F 130° (Lit. : 128-129°).

(**) Rendement à l'étude.

En conclusion, la méthode que nous proposons pour la préparation des acides β-hydroxylés, présente un intérêt évident. Outre sa rapidité et sa simplicité, elle fait intervenir des matières premières, simples. D'autre part, c'est une méthode générale permettant d'obtenir en une seule étape des acides alcools 1.3 purs.

On peut utiliser l'acide libre et former son sel alcalin *in situ* ou opérer avec le carboxylate alcalin préalablement préparé.

(*) Séance du 13 avril 1970.

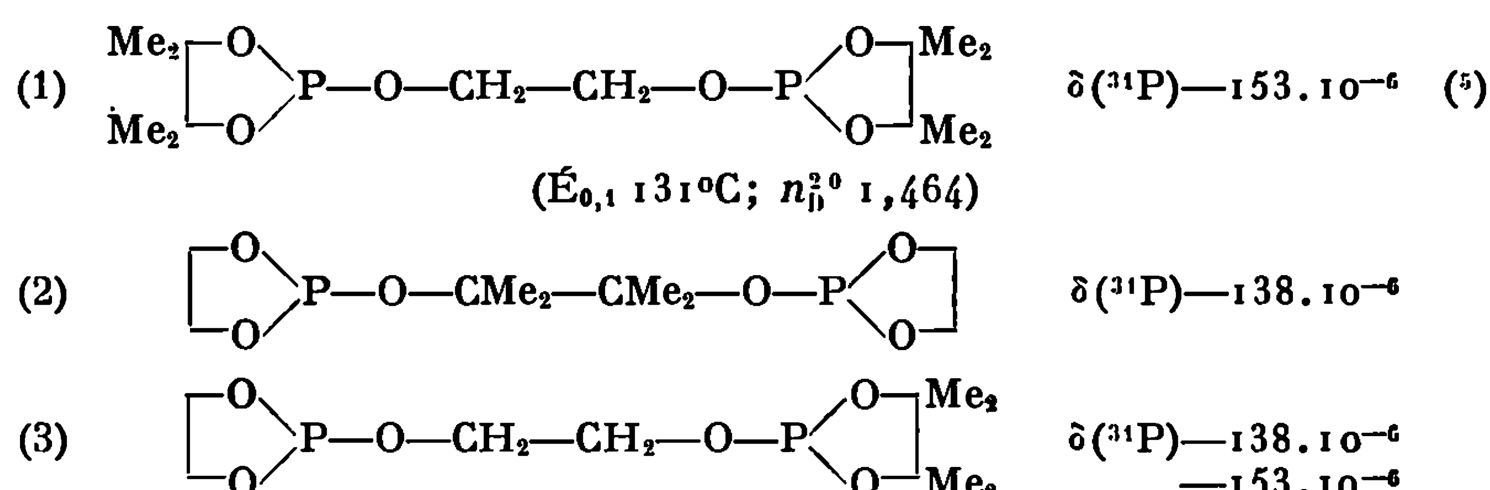
(1) H. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 354; 1961, p. 1988; 1962, p. 810.
(2) B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1091.
(3) J. E. DUBOIS et S. MOLNARFI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 779.
(4) W. R. DUNNAVANT et CH. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 1960, p. 503.

(Laboratoire de Synthèse organique,
Faculté des Sciences de Paris,
Équipe de Recherches
associée au C.N.R.S.,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de quelques diphosphites cycliques.* Note (*) de Mlle **Hélène Germa**, Mme **Michèle Willson** et M. **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

La préparation de quelques diphosphites cycliques et leurs réactions sur des alcools et des α-diols ont permis de confirmer certains résultats antérieurs sur la stabilité des phosphoranes à liaison P—H.

Les diphosphites cycliques peuvent être préparés, soit par action d'un spirophosphorane à liaison P—H sur un diméthylaminodioxaphospholane-1.3.2 [(1), (2), (3)], soit par action d'un α-diol sur un chloro- ou un diméthylaminodioxaphospholane (1).



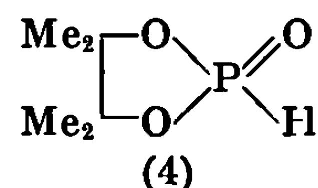
Nous avons ainsi obtenu le composé 1 en faisant réagir une mole de glycol sur deux moles de diméthylamino-2 tétraméthyl-3.3.4.4 dioxaphospholane-1.3.2.

La réaction d'une mole de pinacol sur deux moles de chloro-2 dioxaphospholane-1.3.2, au lieu de donner uniquement le composé 2, conduit à un mélange des diphosphites 2 et 3; le spectre de résonance magnétique de ^{31}P du mélange réactionnel présente trois signaux :

à — 154.10^{-6} : singulet d'intensité 30 %;

à — 138.10^{-6} : singulet d'intensité 60 %;

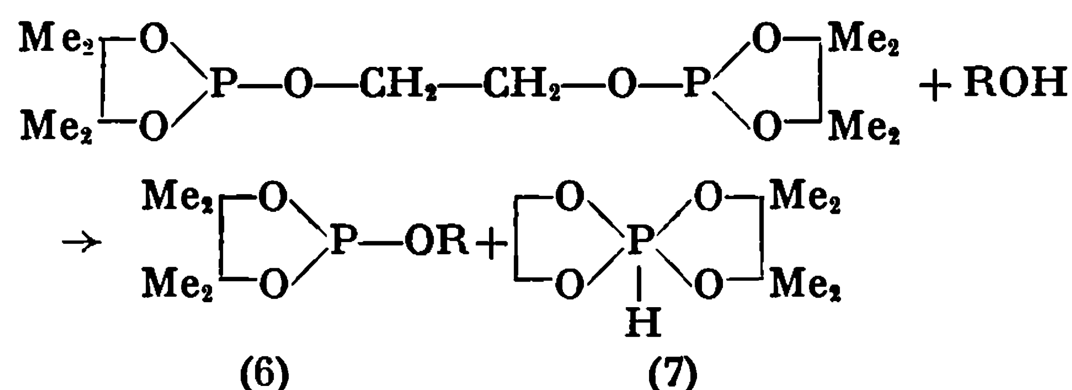
à — 14.10^{-6} : un doublet d'intensité 10 %, $J_{P-H} = 715$ Hz, attribué au phosphonate



Les proportions des produits entrant dans la réaction et les intensités des pics indiquées ci-dessus permettent de calculer les quantités de diphosphites 2 et 3 obtenus : deux moles de 3 pour une mole de 2. La prépondérance du composé 3 s'explique par les stabilités relatives des cycles diophospholanes substitués ou non par quatre groupements

méthyles [(3), (4)] : le cycle substitué présente une certaine résistance à l'ouverture et se forme préférentiellement au cours des réactions chimiques.

Dans le cas de l'action des alcools sur les diphosphites, nous envisageons l'action du butanol et du tertiobutanol sur le diphosphite 1. Le schéma réactionnel est le suivant :



Pour R = Bu, nous obtenons, au bout de 24 h à 20°C, 40 % du phosphorane 7. Après 17 h de chauffage à 44°C, nous avons 50 % de chacun des produits 6 et 7, la réaction est donc complète.

Pour R = *t*-Bu, les pourcentages des composés obtenus après 24 h de contact à 20°C ne sont pas sensiblement modifiés par un chauffage ultérieur de 3 h à 44°C : il reste 9 % du diphosphite 1 en présence de 43 % de phosphite 6 et de 47 % de phosphorane 7.

La détermination préalable des déplacements chimiques des composés purs formés au cours de ces réactions nous a permis de les identifier sans ambiguïté (3) (tableau).

L'action du pinacol sur le diphosphite 3 est significative de l'ensemble des résultats obtenus dans les réactions mole à mole du glycol et du pinacol sur les diphosphites. Sur le tableau, figure le bilan de cette expérience.

	Produits obtenus.	$\delta^{31}P$ (10^{-6}).	J_{P-H} (Hz).	% 3 jours à 20°C.	% 2 h à 100°C.
(8)	O,O >P(H)< O,O	+ 27	828	16	30
(7)	O,O >P(H)< O,O (Me₂, Me₂)	+ 35	814	13	20
(9)	(Me₂, Me₂) O,O >P(H)< O,O (Me₂, Me₂)	+ 42	795	29	45
	O,O >P—O—	— 138		32	5
	(Me₂, Me₂) O,O >P—O—	— 153		10	0

Le pinacol peut attaquer le diphosphite 3, soit sur l'atome de phosphore du cycle non substitué et il se forme alors le phosphorane mixte 7, soit sur l'atome de phosphore du cycle tétraméthylé et il se forme un mélange de phosphoranes symétriques 8 et 9.

Or, le signal de résonance magnétique correspondant à l'atome de phosphore tétrasubstitué (-153.10^{-6}) disparaît plus vite que l'autre et le phosphorane 9 est obtenu en quantité prépondérante. L'attaque sur cet atome de phosphore doit donc être préférentielle.

Mais, le pinacol est susceptible de réagir aussi sur les phosphoranes 8 et 7 ([3]) : il déplace le glycol et donne respectivement les phosphoranes 7 et 9.

Ces différentes attaques sont probablement simultanées; il est difficile de savoir si l'une d'elles est prépondérante à un moment donné car nous ne connaissons pas les quantités de diols libres qui se trouvent dans le milieu et, de plus, le signal de résonance magnétique de ^{31}P à -138.10^{-6} est à la fois celui de la forme ouverte du phosphorane 8 ([3]) et un de ceux du diphosphite de départ.

Nous pouvons cependant conclure que la réaction évolue de manière à donner le phosphorane du pinacol en quantité maximale. Ce composé doit être le plus thermodynamiquement stable dans les conditions où nous opérons.

(*) Séance du 20 avril 1970.

([1]) R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347.

([2]) R. Burgada, D. Houalla et R. Wolf, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 356.

([3]) H. Germa, M. Willson et R. Burgada, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1426.

([4]) A. E. Arbuzov, V. M. Zoroastrova et N. I. Rizpolozhensky, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1948, p. 208; R. S. Edmundson et H. J. Lambie, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 1048; F. W. Mitchell et H. J. Lucas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, p. 5779.

([5]) Les déplacements chimiques en résonance magnétique de ^{31}P sont comptés à partir du signal d'une solution d'acide orthophosphorique à 85 %.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
118, *route de Narbonne*, 31-*Toulouse*, 04,
Haute-Garonne
et *Laboratoire de Synthèse organique,*
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'oxo-7 dodécahydrophénanthrènes et de cétones tricycliques isomères.* Note (*) de MM. **Henri Christol, Yves Pietrasanta** et **Jean-Louis Vernet**, transmise par M. Max Mousseron.

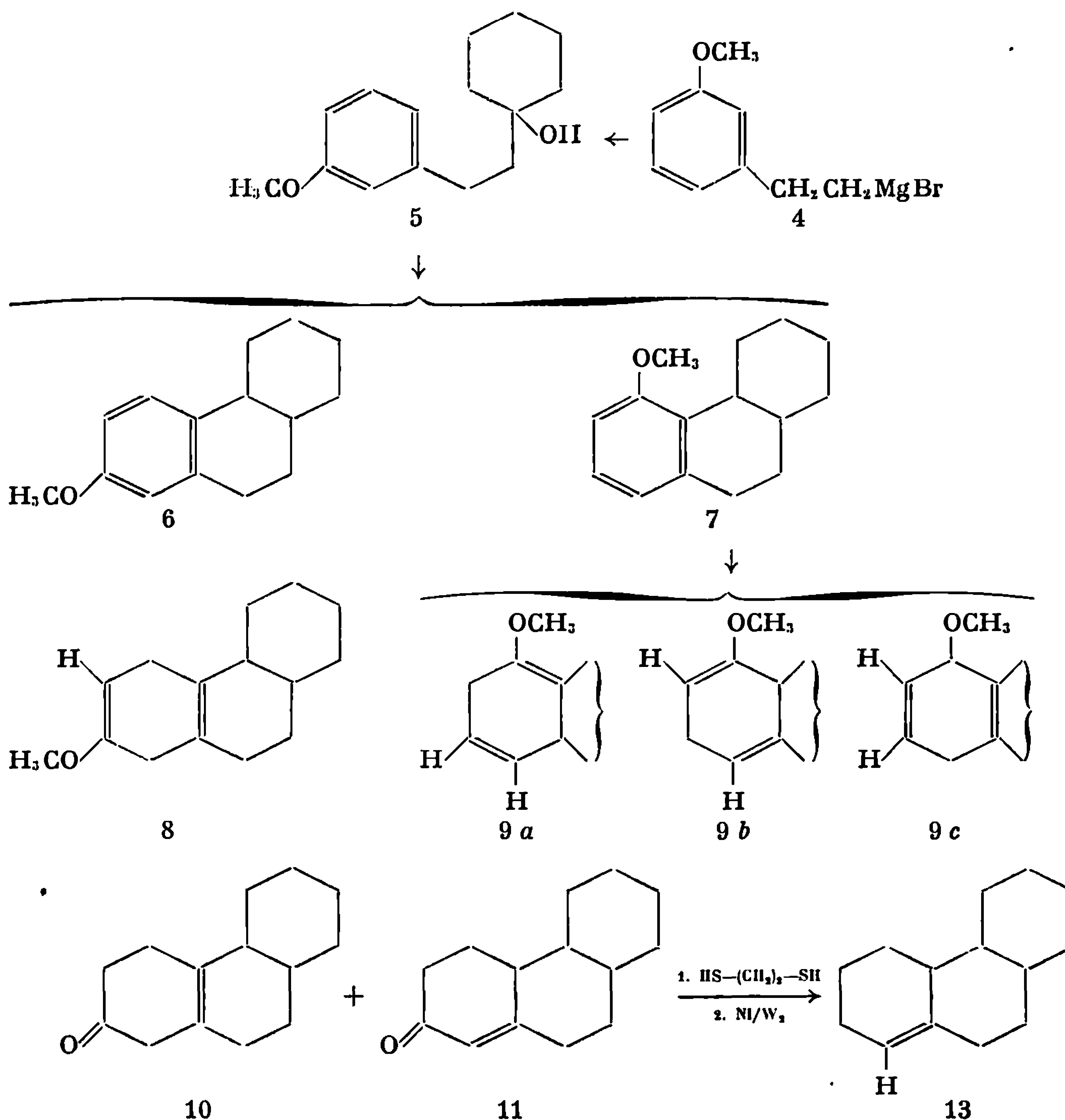
Les oxo-7 $\Delta^{4b(8a)}$ et $\Delta^{8(8a)}$-dodécahydrophénanthrènes ont été préparés par cyclisation du carbinol 5, obtenu à partir du *m*-bromanisole, puis par réduction et hydrolyse de l'éther d'énol obtenu. La réduction des cétones conduit aux hydrocarbures correspondants. Les produits de réaction obtenus à partir des *p*- et *o*-bromanisoles ont également été étudiés.

Après avoir obtenu par synthèse diénique, des oxo-9 dodécahydrophénanthrènes, c'est-à-dire des composés possédant la fonction cétone sur le cycle central B [1] nous avions à préparer les produits de la même famille possédant cette fonction sur le cycle A en positions 5, 6, 7 ou 8. Nous avons utilisé pour cela des synthèses du type décrit par Bogert et Cook [2].

La réaction entre le bromure de *m*-méthoxyphénylmagnésium 1, issu du *m*-bromanisole, et l'époxyéthane dans le tétrahydrofuranne conduit à l'alcool *m*-méthoxy-β-phényléthylique 2; $É_{8}$ 130°; que l'on transforme, par action du tribromure de phosphore, en dérivé bromé correspondant 3 ($É_{8}$ 135°). L'action de l'organomagnésien 4, du composé 3, sur la cyclohexanone conduit au carbinol 5 ($É_{0,5}$ 172°). Par une réaction analogue à celle effectuée par Van de Kamp et Mosettig [3] sur le β-phényléthyl-1 cyclohexanol nous avons réalisé la cyclisation du carbinol 5, à 5°, par une solution d'acide sulfurique à 66° Bé à 85 % dans l'eau. Cette réaction est susceptible de conduire à deux composés de cyclisation : l'un possédant le groupe méthoxyle en 7, l'autre en 5, chacun d'eux pouvant exister sous la forme de deux isomères stériques possédant la jonction de cycles 4*a*-10*a* *cis* ou *trans*. On observe en chromatoplaque la formation de deux composés dont l'un est prépondérant à 95 % (C. P. V.); c'est le seul que nous avons pu isoler et que nous avons étudié. Il s'agit bien d'un composé tricyclique du type 6 ou 7; F 97°; analyse : calculé %, C 82,56; H 9,26; trouvé %, C 82,46, H 9,40. Dans le spectre R. M. N., les protons du groupe méthoxyle donnent un signal unique à $3{,}67.10^{-6}$ et ceux du noyau aromatique un multiplet (3 H) entre 6,47 et $7{,}07.10^{-6}$.

Pour déterminer la position du groupe-OCH_3 nous effectuons la réaction de Birch sur ce composé. S'il s'agit du composé 6 nous devons obtenir un seul produit de réduction 8 selon des résultats analogues obtenus en série stéroïde [4]; par contre, s'il s'agit d'un composé tel que 7, nous pouvons théoriquement attendre plusieurs produits de réduction dans lequel le noyau A peut exister sous les formes 9 *a*, 9 *b*, ou 9 *c*. La réaction de Birch, effectuée avec le lithium dans l'ammoniac liquide, sur le produit précédent conduit avec un rendement de 70 % à un seul produit; F 51°. Le spectre

R. M. N. de ce produit présente un signal à $4{,}55.10^{-6}$ (1 H) correspondant à un proton éthylénique, un singulet (3 H) à $3{,}49.10^{-6}$ pour les protons du groupe méthoxyle et un signal unique (4 H) à $2{,}60.10^{-6}$ correspondant aux méthylènes en α des doubles liaisons. Ce spectre est compatible uni-



quement avec la structure 8. On note dans le spectre infrarouge les deux bandes à 1698 et 1668 cm^{-1} caractéristiques de la fonction éther énolique. Par cyclisation du carbinol 5 nous avons eu formation à 95 % d'un composé 6 possédant le groupe méthoxyle en position 7. On peut expliquer une telle orientation de la réaction de cyclisation par le fait que le composé 7 serait plus encombré à cause des interactions importantes pouvant exister entre les position 4 et 5.

L'hydrolyse du méthoxy-7 $\Delta^{4b(8a)}$, $\Delta^{6(7)}$-décahydrophénanthrène 8 par une solution méthanolique à 2 % d'acide oxalique, à 25°, conduit à un mélange de deux cétones 10 et 11 dans les proportions respectives de 40 % et 60 %. Le composé 10, que nous avons pu isoler en faible quantité par chromatographie sur colonne d'alumine, est l'oxo-7 $\Delta^{4b(8a)}$-dodécahydrophénanthrène. On observe en effet, en infrarouge, la bande à 1720 cm^{-1} caractéristique d'une cétone non conjuguée; en R. M. N. l'absence de signal correspondant à un proton éthylénique montre que la double liaison est tétrasubstituée. A partir du mélange précédent on obtient en quantité prépondérante l'oxo-7 $\Delta^{8(8a)}$-dodécahydrophénanthrène 11; ce composé est également obtenu pur, par isomérisation de la cétone 10 dans une solution méthanolique acidulée (2 h à ébullition dans du méthanol contenant 3 % d'acide chlorhydrique ou dans du benzène contenant 0,1 % d'acide para-toluènesulfonique). On constate en infrarouge que la cétone 11 est conjuguée puisqu'il y a une seule bande $\nu_{CO}^{CCl_4}$ à 1670 cm^{-1}. Le spectre R. M. N. montre que la double liaison est trisubstituée, donc en position 8-8*a*, par l'existence d'un signal (1 H) à $5,75.10^{-6}$ correspondant à un proton éthylénique. Cette cétone donne une D. N. P. rouge; F 158°; analyse : calculé %, N 14,58; trouvé %, N 14,25.

On effectue l'action de l'éthanedithiol, en présence de trifluorure de bore dans une solution d'acide acétique, sur la cétone 11. On obtient le thiocétal correspondant 12; F 68°; analyse : calculé %, C 68,57; H 8,57; trouvé %, C 68,20; H 8,60. La réduction par le nickel Raney W_2 du thiocétal 12 conduit à un hydrocarbure 13. Ce composé donne en C. C. M. (silice contenant 30 % de nitrate d'argent; éluant : pentane) une seule tache de R_f 0,3. Ce dernier laisse présumer que 13 possède au moins un H éthylénique comme prévu. En C. P. V. effectué dans les mêmes conditions que pour les $\Delta^{4b(8a)}$ et $\Delta^{4b(5)}$ dodécahydrophénanthrènes, l'hydrocarbure 13 présente un pic de même temps de rétention que ces hydrocarbures connus ([5]). Le spectre infrarouge cependant est différent de celui de chacun de ces hydrocarbures et on y relève la vibration de valence à 3 030 cm^{-1} et celle de déformation C—H hors du plan à 806 cm^{-1}. En R.M.N., on vérifie que 13 possède un seul H éthylénique qui donne un triplet mal résolu centré à $5,26.10^{-6}$ (J = 3,5 Hz).

Il est à remarquer qu'avec des composés analogues du type stéroïde on n'observe pas la conjugaison de la double liaison avec la cétone lorsque l'hydrolyse est effectuée dans les mêmes conditions; ceci montre la facilité de migration de la double liaison dans la structure 10. A partir de la cétone 10 nous avons effectué plusieurs essais de passage à un hydrocarbure $\Delta^{4b(8a)}$ dodécahydrophénanthrénique *cis ou trans* connu, afin de déterminer la structure de la jonction de cycles 4*a*-10*a*. Il n'a pas été possible d'obtenir l'hydrocarbure sans migration de la double liaison aussi bien par réaction de Wolff-Kishner que par réduction du thiocétal ([6]). Nous avons obtenu dans tous les cas l'hydrocarbure 13. On connaît donc la position de

la double liaison dans cet hydrocarbure mais pas la stéréochimie de la jonction de cycles. Seule une étude théorique permettrait de dégager les probabilités de structure de ce nouvel hydrocarbure. Signalons que celui-ci est très stable et qu'il ne s'isomérise pas sous l'action de l'acide *p*-toluènesulfonique.

Nous avons effectué la même suite de réactions à partir du bromure de *p*-méthoxy-phénylmagnésium suivant Mousseron-Canet et Guilleux [7] et nous avons obtenu l'oxo-6 $\Delta^{4b(8a)}$-dodécahydrophénanthrène 14 décrit par ces auteurs. Nous avons noté cependant la stabilité particulière de la double liaison en 4*b*-8*a* qui permet de travailler sur la cétone non conjuguée. La réduction de la cétone 14, en passant par le thiocétal, nous a donné essentiellement le $\Delta^{4b(8a)}$-dodécahydrophénanthrène *cis* 15 (spectres infrarouges superposables) [5]. Le fait que l'on ait la jonction de cycles 4*a*-10*a* *cis* permet certainement d'expliquer la grande stabilité de la double liaison en ortho de cette jonction.

La même série de réaction effectuée à partir de l'*o*-méthoxyphénylmagnésium est susceptible de donner des résultats plus complexes que les précédents. En effet, après la réduction de Birch de l'éther d'énol tricyclique 16 possédant le groupe $-OCH_3$ en 8 sur le noyau A aromatique et l'hydrolyse acide du composé 17 résultant, on obtient plusieurs oxo-8 dodécahydrophénanthrènes.

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) H. Christol, M. Lévy et Y. Pietrasanta, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1844.
(2) (*a*) R. O. Roblin, D. Davidson et M. T. Bogert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 151; (*b*) J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1908.
(3) J. Van de Kamp et E. Mosettig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1062.
(4) A. L. Wilds et N. A. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5366.
(5) H. Christol, Y. Pietrasanta et J.-L. Vernet, *Ann. Chim.*, 1968, p. 145.
(6) J. E. Cole, W. S. Johnson, P. A. Robins et J. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 244.
(7) M. Mousseron-Canet et J.-C. Guilleux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3858.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École-Normale, 34-Montpellier, Hérault.*)



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

GAUTHIER-VILLARS
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55

180 950-70

Imprimé en France

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-DIXIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE : MAI-JUIN 1970

TABLES SEMESTRIELLES

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1970

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Incréments de polarisation de la liaison carbone-azote.* Note (*) de Mme **Michelle Boyer-Donzelot**, présentée par M. Georges Champetier.

On détermine des incréments de polarisation pour les divers types de liaison C—N, à partir de la polarisation molaire de substances azotées non polaires. La connaissance de ces polarisations élémentaires de liaison permet de proposer des valeurs de ε_∞ pour les amines tertiaires, les nitriles, certains hétérocycles.

Lors d'un précédent travail (1), nous avons montré que la polarisation molaire d'une substance apolaire pouvait être décomposée en une somme de polarisations élémentaires de liaison. La considération de la polarisation des hydrocarbures nous a conduite à attribuer des incréments de polarisation pour les différents types de liaison existant entre deux atomes de carbone ainsi que pour la liaison carbone-hydrogène, en prenant soin de distinguer les divers états d'hybridation de l'atome de carbone. La présente étude se propose de compléter le tableau des incréments en déterminant la polarisation élémentaire des diverses liaisons pouvant exister entre un atome de carbone et un atome d'azote, à partir des données expérimentales sur la polarisation molaire de composés organiques azotés non polaires.

1. Détermination de P_{C-N}. — A partir de la polarisation molaire de l'hexaméthylène tétramine (2), on peut facilement calculer la polarisation de la liaison simple entre un atome de carbone et un atome d'azote, soit P_{C-N}. On écrira

$$12\,P_{C-N} + 12\,P_{\underset{sp^3}{C-H}} = 41,0\ \text{cm}^3,$$

soit : $P_{C-N} = 1,70\ \text{cm}^3$, sachant que $P_{\underset{sp^3}{C-H}} = 1,72\ \text{cm}^3$ (1).

2. Détermination de $P_{\underset{ar\ ar}{C-N}}$. — A partir de la polarisation molaire de la pyrazine (3), on détermine la polarisation de la liaison $\underset{ar}{C}—\underset{ar}{N}$ dans le noyau hétérocyclique

$$4\,P_{\underset{ar\ ar}{C-N}} + 2\,P_{\underset{ar\ ar}{C-C}} + 4\,P_{\underset{ar}{C-H}} = 24,5\ \text{cm}^3.$$

A partir des valeurs antérieurement déterminées pour $P_{\underset{ar\ ar}{C-C}}$ et $P_{\underset{ar}{C-H}}$, on obtient

$$P_{\underset{ar\ ar}{C-N}} = 3,18\ \text{cm}^3.$$

On peut calculer, à partir de cet incrément de polarisation, la polarisation molaire de la diméthyl-2.5 pyrazine, également apolaire, et la comparer à celle trouvée expérimentalement par J. L. Snoek ([4]) ($P_{M\,exp} = 34,66\ cm^3$)

$$P_{M\,calc} = 4\,P_{\underset{ar\ ar}{C-N}} + 2\,P_{\underset{ar\ ar}{C-C}} + 2\,P_{\underset{ar}{C-H}} + 2\,P_{\underset{ar}{C-C}} + 6\,P_{\underset{sp^3}{C-H}} = 34,48\ cm^3.$$

3. Détermination de $P_{C\equiv N}$. — La polarisation molaire du 1.4-dicyanobenzène étant de 48,4 cm³ ([5]), on peut attribuer au groupement $\underset{ar}{C}$—CN la polarisation élémentaire de 12,42 cm³. Puisque nous avons supposé l'existence d'une relation linéaire entre la polarisation élémentaire d'une liaison simple et la distance existant entre les deux atomes de carbone qu'elle relie, on peut facilement déterminer, pour la liaison entre le carbone du noyau aromatique et le carbone extracyclique, un incrément de 1,74 cm³, sachant que la longueur d'une telle liaison est de 1,46 Å dans le benzonitrile ([6]), ce qui laisse, pour la triple liaison C≡N, la polarisation élémentaire suivante : $P_{C\equiv N} = 10,68\ cm^3$.

Le tableau I rassemble les résultats obtenus pour les liaisons entre un atome de carbone et un atome d'azote en les comparant à ceux obtenus antérieurement pour les mêmes types de liaison entre deux atomes de carbone.

Tableau I.

Type de liaison.	2 atomes de carbone.	1 atome de carbone et 1 atome d'azote.
Simple...............	P = 1,16 cm³	P = 1,70 cm³
Aromatique...........	2,94	3,18
Double...............	5,98	–
Triple...............	9,41	P = 10,68 cm³

Nous n'avons pu déterminer directement l'incrément pour la liaison C=N, d'ailleurs fort peu étudiée au point de vue physicochimique.

Les incréments de polarisation ainsi déterminés permettent d'accéder directement à des valeurs de ε_∞ pour des composés polaires tels que les amines tertiaires, les nitriles et certains hétérocycles azotés. On calcule une polarisation molaire P'_M à *fréquence infinie* en faisant la somme des

Tableau II.

Substance.	P'_M (cm³).	ε_∞ calc.	Autres déterminations de ε_∞.
Acétonitrile.....	17,58	2,52 à 20°	–
Benzonitrile.....	37,46	2,74 à 15	$\varepsilon_\infty - n^2 = 1,48$ d'après Poley ([7])
Triéthylamine...	34,38	1,98 à 20	$n_D^2 = 1,96$ à 25°
Pyridine........	25,52	2,39 à 20	$\varepsilon_\infty = 2,30$ à 20° ([8]) (*)

(*) Extrapolation du Cole and Cole.

diverses polarisations élémentaires de liaison, et en posant : $\rho P'/M = \beta$, on obtient : $\varepsilon_\infty = (1 + 2\beta)/(1 - \beta)$, ρ *étant la masse volumique.*

Quelques exemples, dans le tableau II, illustrent cette voie d'approche de de ε_∞.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) M. BOYER-DONZELOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 425.
(2) R. J. W. LE FÈVRE et G. J. RAYNER, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1921-1925.
(3) H. LUMBROSO et J. BARASSIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3143-3149.
(4) J. L. SNOEK, *Phys. Z.*, 35, 1934, p. 196.
(5) I. E. COOP et L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1269-1285.
(6) *Table of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, The Chemical Society, London, Special Publication n° 11, 1958.
(7) J. PH. POLEY, *J. Appl. Sci.*, B, 4, 1955, p. 337.
(8) R. S. HOLLAND et C. P. SMYTH, *J. Phys. Chem.*, 59, p. 1088.

(Laboratoire de Chimie théorique,
« Interactions moléculaires »,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Isothermes d'adsorption de gaz sur zéolites synthétiques au-dessus de leurs températures critiques.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Ginoux** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

L'équation de Dubinin corrigée peut représenter la sorption de C_2H_4 et de CO_2 sur des zéolites artificiels au-dessus et au-dessous des températures critiques de ces gaz. Il est possible de déterminer, à toute température, la masse volumique de la phase adsorbée qui ne présente pas de discontinuité à la température critique.

L'équation de Dubinin [1] a obtenu ces dernières années un certain succès en décrivant quantitativement les isothermes d'adsorption sur des corps microporeux à partir de propriétés physiques de la phase liquide de l'adsorbat (masse volumique et pression de vapeur saturante) pour des températures suffisamment inférieures à la température critique T_c. Aux températures supérieures à T_c, il a été proposé des formules d'extrapolation de ces grandeurs qui n'ont plus alors de réalité physique. Afin de vérifier la validité de certaines de ces extrapolations, nous avons tracé les isothermes d'adsorption sur des zéolites granulés (de fabrication « Linde »), l'adsorbat étant l'éthylène pour les variétés 4 A et 5 A et le dioxyde de carbone pour la variété 13 X.

Ces isothermes ont été déterminées à l'aide d'une technique manométrique classique à des températures situées de part et d'autre de la température critique T_c de l'adsorbat (9,7°C pour C_2H_4 et 31,1°C pour CO_2).

1. Application de l'équation de Dubinin. — D'après celle-ci, le volume W de la phase adsorbée, sous la pression p et à la température T, s'exprime de la façon suivante en fonction du volume maximal W_0 offert à la phase adsorbée et de la pression de vapeur saturante p_s :

$$\text{(1)} \qquad \text{Log}\,W = \text{Log}\,W_0 - D\varepsilon^2, \qquad \text{avec} \quad \varepsilon = RT\,\text{Log}\frac{p_s}{p},$$

où D est un coefficient caractéristique du couple adsorbat-adsorbant et ε l'affinité thermodynamique de passage de la phase liquide à la phase adsorbée, à la même température.

Pour étendre le domaine de validité de la grandeur ε, W. K. Lewis [2] a proposé d'extrapoler linéairement $\text{Log}\,p_s = f(T^{-1})$ au-delà de la température critique et, pour tenir compte du caractère non parfait de la phase gazeuse, de remplacer dans tous les domaines p_s par sa fugacité f_s.

La masse volumique ρ de la phase adsorbée étant supposée ne dépendre que de la température, le volume W est proportionnel à la quantité adsorbée q (exprimée en cm^3 TPN/g). Si q_m est la valeur limite de q atteinte à saturation de l'adsorbant ($\varepsilon = 0$, $W = W_0$), l'équation (1) devient

$$\text{(1')} \qquad \text{Log}\,q = \text{Log}\,q_m - D\varepsilon^2, \qquad \text{avec} \quad \varepsilon = RT\,\text{Log}\frac{f_s}{p}.$$

Dans un diagramme $\text{Log}\, q = f(\varepsilon^2)$ nos isothermes expérimentales devraient donc être représentées par des droites parallèles, ce qui n'est vérifié (*fig.* 1) qu'au-dessus d'une valeur relativement élevée de q.

L'extrapolation de ces parties linéaires à $\varepsilon = 0$ nous permet de calculer q_m. Ces valeurs qui décroissent lorsque croît la température sont indiquées

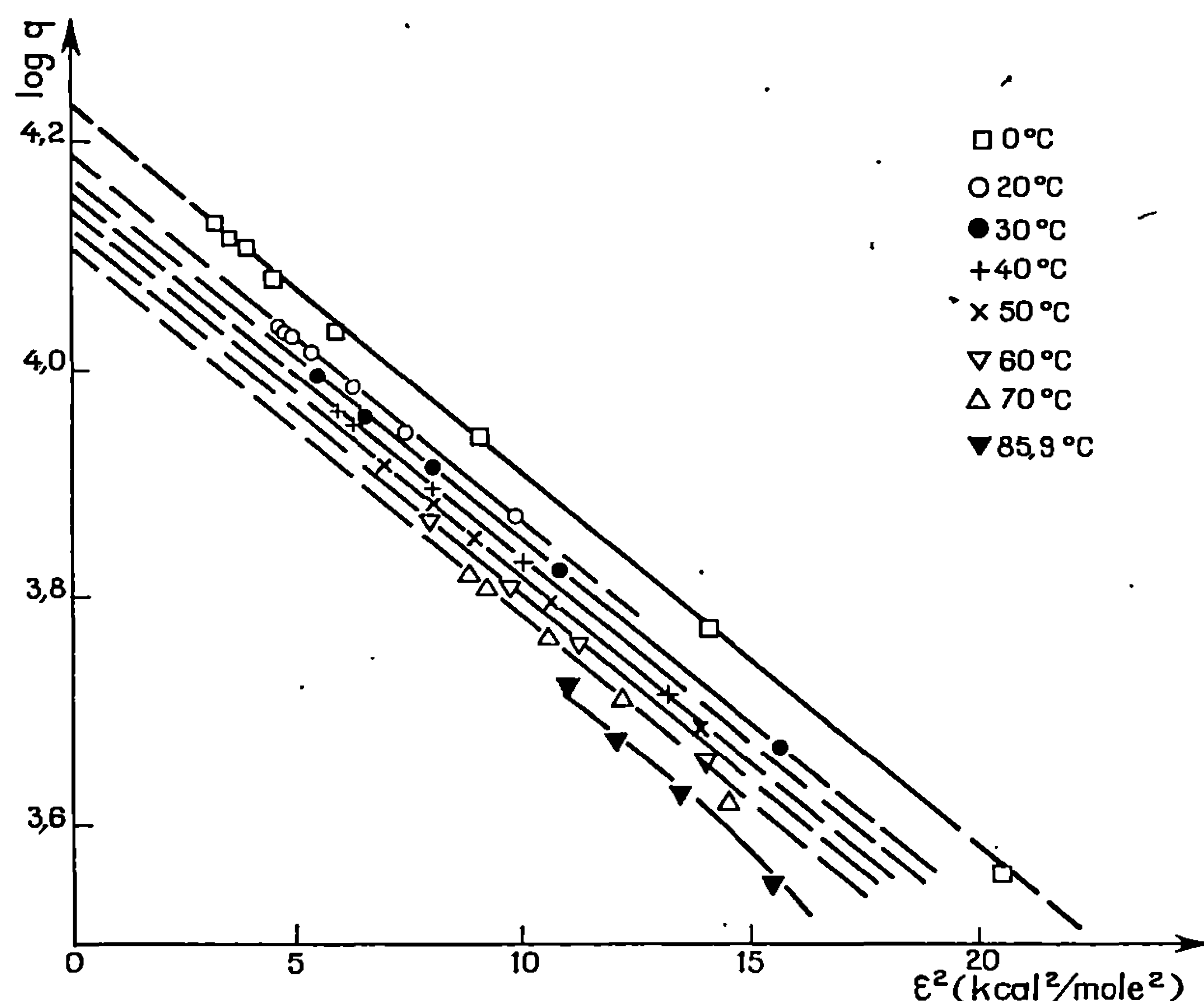


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption d'éthylène sur le zéolite 5 A, en coordonnées de Dubinin.

dans le tableau où est mentionné le taux de remplissage $\theta = q/q_m$ pratiquement constant au-dessus duquel l'équation (1') s'applique.

TABLEAU.

Couple gaz-zéolite...	C_2H_4-5A.							C_2H_4-4A.	CO_2-13X.	
Limite de validité...	$\theta > 0,65$.							$\theta > 0,90$.	$\theta > 0,80$.	
Température (°C)...	0	20	30	40	50	60	70	20	19,7	29,4
q_m (cm³ TPN/g).....	68,8	65,9	64,9	63,7	62,6	61,9	60,7	60,0	105,8	105

2. Masse volumique de la phase absorbée. — Les grandeurs q_m, ρ et W_0 étant liées par la relation $q_m = \rho W_0 v_{\text{gaz}}$ (2) (v_{gaz} représente le volume massique normal — 0°C, 1 atm, de la phase gazeuse, étant donnée l'unité choisie pour q_m), nous avons cherché à partir des valeurs de q_m, obtenues précisément par l'équation de Dubinin, à calculer $\rho = f(T)$ et W_0.

Tenant compte de la linéarité généralement observée des isostères $|\text{Log}\, p = f(T^{-1})|$ et des courbes de vapeur saturante $|\text{Log}\, f_s = f(T^{-1})|$,

Bering et Dubinin ([3]) déduisent que, si l'équation (1) s'applique, la loi de variation de ρ en fonction de la température s'écrit

$$(3) \qquad \operatorname{Log}\rho = a - bT + cT^2 \qquad (b \text{ et } c \geqq 0).$$

Dans le domaine de températures étudiées, les deux premières conditions énoncées ci-dessus sont sensiblement satisfaites. Pour vérifier la possibilité d'appliquer cette formule dans notre cas, nous devons tout d'abord déterminer les paramètre *a*, *b* et *c*.

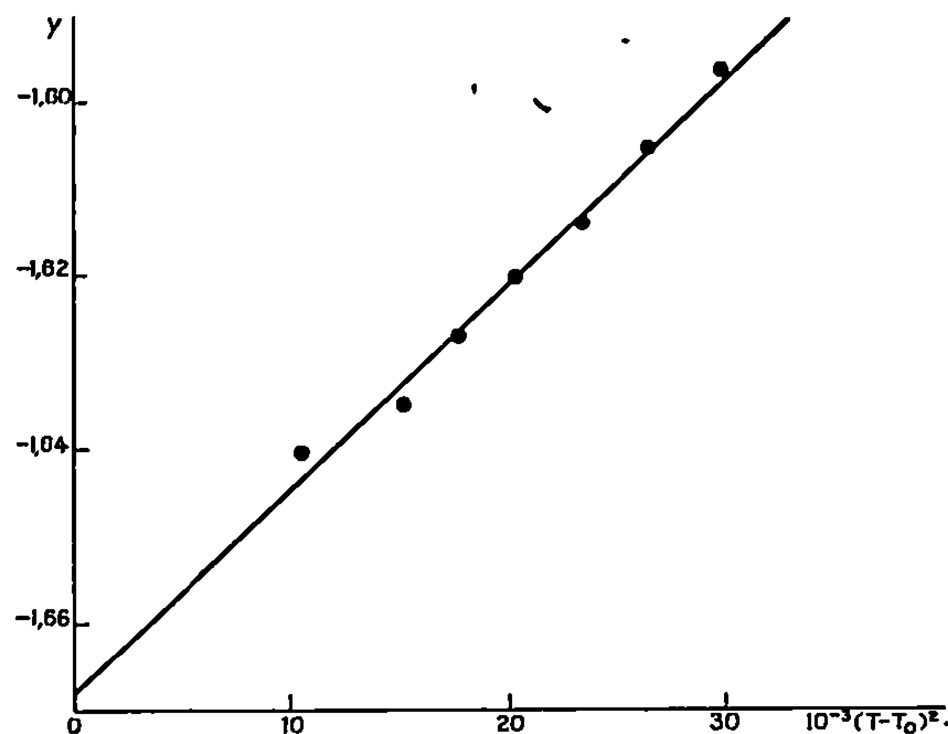


Fig. 2. — Vérification de la loi d'extrapolation proposée pour la masse volumique de l'éthylène [équation (4)].

De nombreux travaux antérieurs ont montré que dans un large domaine de températures notablement inférieures à T_c, les masses volumiques ρ_L du liquide et ρ de la phase adsorbée sont égales. En conséquence, nous avons ajusté *a*, *b* et *c* en prenant $\rho = \rho_L$ (noté ρ_0) et $d\rho/dT = d\rho_L/dT$ (noté ρ'_0) à une température T_0 de référence, qui est la température normale d'ébullition pour C_2H_4, et la température du point triple pour CO_2. On déduit alors à partir des équations (2) et (3) :

$$(4) \qquad y \equiv \operatorname{Log}\frac{q_m}{\rho_0 v_{gaz}} - \frac{\rho'_0}{\rho_0}(T - T_0) = \operatorname{Log}W_0 + c(T - T_0)^2.$$

Pour chaque couple adsorbat-adsorbant, en portant $y = f[(T - T_0)^2]$ on devra donc obtenir une droite de pente *c* et d'ordonnées à l'origine Log W_0.

Ceci se vérifie bien dans le cas du coupe C_2H_4-zéolite 5 A (*fig.* 2) et l'on trouve alors $W_0 = 0{,}19$ cm³/g, ce qui est compatible avec la valeur moyenne $W_0 = 0{,}20$ cm³/g trouvée dans notre laboratoire ([4]) par adsorption de nombreux corps en phase liquide. Ne possédant qu'une seule valeur de q_m relative au couple C_2H_4-4 A, on ne peut recalculer ρ indépendamment dans ce cas, mais en supposant que cette valeur est identique dans les deux

zéolites, on trouve $W_0 = 0,17\ cm^3/g$, environ; enfin, on obtient $W_0 = 0,22\ cm^3/g$ pour le couple CO_2-13 X, à partir de deux valeurs de q_m seulement.

Indépendamment, les données cristallographiques permettent de calculer, compte tenu de la présence du liant non-adsorbant dans les zéolites, ce volume microporeux ([5]), soit ici $0,22\ cm^3/g$ pour les zéolites 4 A et 5 A et $0,26\ cm^3/g$ pour le zéolite 13 X. Le fait que ces valeurs soient légèrement supérieures aux valeurs de W_0 trouvées par l'équation de Dubinin se rencontre fréquemment, et ne découle pas nécessairement du choix de nos méthodes d'extrapolation.

En conclusion, par extrapolation de l'équation de Dubinin relative aux corps microporeux et de la masse volumique de la phase adsorbée, suivant les méthodes cohérentes exposées et pour des températures voisines de la température critique, il est possible de rendre compte des isothermes dans le domaine des fortes quantités adsorbées, et d'attribuer des valeurs plausibles au volume W_0 offert à l'adsorption.

(*) Séance du 1er avril 1970.

([1]) M. M. Dubinin, E. D. Zaverina et L. V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim.*, 21, 1947, p. 1351; M. M. Dubinin et E. D. Zaverina, *Ibid.*, 23, 1949, p. 1129.

([2]) W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow et W. P. Cadogan, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1326.

([3]) B. P. Bering, M. M. Dubinin et V. V. Serpinskii, *Doklady A. N., S. S. S. R.*, 138, 1961, p. 1373.

([4]) A. Laurent et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 180.

([5]) M. M. Dubinin, S. P. Zhdanov et coll., *Bull. Acad. Se. S. S. S. R.* (*Izvestia*), Chem. Ser., 1964, p. 1479-1487.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
L.E.R.C.E.M.,
associé au C. N. R. S.,
39 et 41, *boulevard Gambetta,*
38-*Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réaction et diffusion dans un réacteur cylindrique. Solutions semi-empiriques.* Note (*) de M. **Jacques Villermaux**, présentée par M. Maurice Letort.

La première valeur propre caractérisant la décroissance de la concentration dans un écoulement laminaire en présence de diffusion et de réactions d'ordre 1 est représentée par deux méthodes semi-empiriques fondées respectivement sur une dispersion axiale de Taylor-Aris et une correction à l'écoulement piston. Les résultats sont appliqués à l'exploitation d'expériences de désactivation de particules réactives dans un courant gazeux.

Dans une Note antérieure, nous avons exposé le principe du calcul exact des valeurs propres qui caractérisent la décroissance de la concentration à grande distance dans un réacteur tubulaire au sein d'un fluide en écoulement de profil quelconque, en présence de réactions homogènes et hétérogènes du premier ordre, et de diffusion radiale et axiale. Dans la suite du texte, nous désignerons par I cette première Note à laquelle nous renvoyons le lecteur pour la signification des symboles.

Nous présentons ici des expressions semi-empiriques commodes pour calculer λ en fonction des critères adimensionnels a, b et P et du profil de vitesse $f(y)$.

Taylor et Aris [1] ont proposé de rendre compte de l'influence de $f(y)$ par un terme de dispersion axiale supplémentaire caractérisé par un coefficient $\varkappa$ tel que

$$D_A = D + \frac{\varkappa R^2 u_m^2}{D}. \tag{1}$$

En l'absence de réaction chimique, Aris donne le moyen de calculer $\varkappa$ (que nous désignerons par $\varkappa_A$) lorsque $f(y)$ est connue. En écoulement parabolique, $\varkappa_A = 1/48 = 0{,}0208$. Si l'on reprend l'équation de bilan (I-1) en supposant un écoulement piston ($f = 1$) et une dispersion axiale donnée par (1), soit $\gamma = 1 + \varkappa P^2$, on trouve la première valeur propre

$$\lambda_{TA} = \frac{2(\alpha_1^2 + a)}{[P^2 + 4(\alpha_1^2 + a)(1 + \varkappa P^2)]^{\frac{1}{2}} + P}, \tag{2}$$

identique à (I-5) lorsque $\varkappa = 0$. En vertu de (I-9), (I-10) et (I-11), α_1^2 s'exprime simplement en fonction de b par

$$\frac{1}{\alpha_1^2} = \frac{1}{5{,}7831} + \frac{\Phi_{\text{piston}}}{2b}. \tag{3}$$

Dans le cas d'une réaction hétérogène pure ($a = 0$) et d'un profil parabolique, la valeur optimale est $\varkappa = 0{,}160$. L'erreur ainsi commise sur λ n'est pas supérieure à 6 % (environ 2 % en moyenne) dans tout le domaine de variation $b = 10^{-3}$ à 10^3, $P = 10^{-3}$ à 10^3. La concordance peut être

bien meilleure dans un domaine plus restreint. (2) implique également une relation entre $\varkappa$ et le critère de Sherwood homogène Sh_c^∞ :

$$\varkappa = \frac{5,7831 - Sh_c^\infty}{(Sh_c^\infty)^2}. \tag{4}$$

On a ainsi un moyen de calculer $\varkappa$ par l'intermédiaire de Sh_c^∞ pour $f(y)$ quelconque. Appliquée à l'écoulement parabolique, (4) donne $\varkappa = 0,159$, en excellent accord avec le résultat ci-dessus. On constate que pour des profils $f(y)$ convexes (« pointe au centre »), $\varkappa$ donné par (4) varie linéairement avec $\varkappa_A$ tout en demeurant nettement supérieur; cette observation confirme [2] l'intérêt du formalisme (1).

Considérons maintenant une réaction purement homogène ($b = 0$) dans un écoulement parabolique en l'absence de diffusion axiale et soit $\theta = ax/P$.

L'idée d'une « correction de régime parabolique » est de prendre pour base l'écoulement piston où $c_M = \exp(-\theta)$ et d'écrire $c_M = \exp[-\beta\theta]$, où β est un facteur correctif. Lorsque la diffusion radiale est négligeable ($a = \infty$), la concentration moyenne et β_0 sont donnés par l'expression classique

$$c_M(\theta) = \left(1 - \frac{\theta}{2}\right)\exp\left(-\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\theta^2}{4}\int_{\frac{\theta}{2}}^{\infty} \frac{\exp(-v)}{v}\,dv = \exp(-\beta_0\theta). \tag{5}$$

Lorsque la diffusion radiale intervient, le problème est d'évaluer β. La méthode de Taylor-Aris conduit à

$$\beta = \frac{(1 + 4a\varkappa)^{\frac{1}{2}} - 1}{2a\varkappa}. \tag{6}$$

Nous avons confronté cette expression aux résultats numériques exacts $c_M(\theta)$ de Cleland et Wilhelm [3] : l'accord n'est pas satisfaisant. En outre, (6) implique que $\beta \to 0$ lorsque $a \to \infty$, ce qui est infirmé par le calcul exact [on montre d'ailleurs à partir de (5) que $\beta_0 \to 0,5$ lorsque $\theta \to \infty$]. Par contre, l'expression semi-empirique

$$\beta = 1 - (1 - \beta_0)\left[1 + \left(\frac{10,77}{a}\right)^{0,93}\right]^{-1} \tag{7}$$

permet une représentation des résultats de Cleland et Wilhelm, à mieux que 1 % près quel que soit a.

Dans le cas d'une réaction hétérogène pure ($a = 0$) en écoulement parabolique, nous proposons de même pour la première valeur propre une « correction de régime parabolique » prenant pour base l'écoulement piston (I-5), soit $\lambda = \beta\lambda_P$. On trouve par optimisation :

$$\beta = 1 - 0,36766\left[1 + \left(\frac{1,408}{b}\right)^{1,139} + \left(\frac{1,830}{P}\right)^{1,501}\right]^{-1}. \tag{8}$$

L'écart avec λ exact ne dépasse pas 1,5 % (0,5 % en moyenne). Cette correction est donc meilleure que celle de Taylor et Aris.

La comparaison entre a, b et P permet de déterminer les « processus dominants » qui imposent l'allure de la décroissance. Au voisinage de l'écoulement piston, les processus dominants sont les suivants :

$a \gg 6$ ou $a \gg 2b$: réaction homogène si $P^2 \gg 4a$, perturbée par la diffusion axiale si $P^2 \ll 4a$;

$a \ll 2b$ et $b \ll 3$: réaction hétérogène avec résistance de transfert localisée à la paroi si $P^2 \gg 8b$, perturbée par la diffusion axiale si $P^2 \ll 8b$;

$a \ll 6$ et $b \gg 3$: réaction hétérogène avec résistance de transfert radiale homogène si $P^2 \gg 24$, perturbée par la diffusion axiale si $P^2 \ll 24$.

La même discussion peut être menée en comparant les « temps caractéristiques » de chaque processus : $\tau_1 = 1/k_1 = R^2/(aD)$, temps de réaction homogène; $\tau_0 = R/(2K) = R^2/(2bD)$, temps de réaction hétérogène; $\tau_c = R^2/(Sh_c^{\infty} D)$, temps de diffusion radiale; $\tau_A = 4D/u_m^2 = 4R^2/(P^2 D)$, temps « d'effacement » de la diffusion axiale.

L'avantage de la méthode des temps caractéristiques est qu'elle peut être étendue à des réactions d'ordre différent de un.

Les résultats que nous venons d'exposer, et ceux de la Note I, permettent notamment d'exploiter des expériences de désactivation de particules réactives diluées dans un courant gazeux en vue de remonter aux constantes cinétiques. En régime non perturbé par la diffusion axiale, il est commode d'introduire un temps de séjour moyen $t_S = z/u_m$ et de définir un « temps de relaxation » de l'activité $\tau = R/(\lambda u_m)$ tel que la concentration moyenne décroît comme $\exp[-t_S/\tau]$.

En présence d'une réaction hétérogène pure, l'additivité (I-10) se traduit par celle des temps caractéristiques :

$$\tau = \tau_c + \Phi\tau_0. \tag{9}$$

La variation de τ en fonction de la pression fournit K (par l'intermédiaire de τ_0), et la diffusivité D (par l'intermédiaire de τ_c).

S'il se superpose une réaction homogène parallèle en écoulement piston, (I-5) conduit à l'additivité :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_c + \Phi\tau_0}. \tag{10}$$

Dans le cas d'une réaction hétérogène entièrement régie par la diffusion axiale, et à condition que la solution piston soit applicable, on peut réaliser une série d'expériences à débit variable (u_m) et à pression constante. (I-5) s'écrit dans ce cas :

$$\lambda^2 = \alpha_1^2 - \frac{\lambda u_m R}{D}. \tag{11}$$

La pente de la droite λ^2 en fonction de λu_m permet le calcul de D.

Si la diffusion axiale perturbe faiblement la décroissance, le temps de relaxation expérimental τ' peut être ramené à la valeur vraie τ justiciable de (9). L'équation (11) est en effet équivalente à

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau'} + \frac{D}{u_m^2 \tau'^2}. \tag{12}$$

Dans tous les autres cas, il faut ajuster les constantes des solutions numériques exactes de manière à obtenir une représentation optimale des arguments de décroissance expérimentaux.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) R. ARIS, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 235, 1956, p. 67.

(2) J. DAYAN et O. LEVENSPIEL, *Ind. Engng. Chem. Fund.*, 8, 1969, p. 840.

(3) F. A. CLELAND et R. H. WILHELM, *Amer. Inst. Chem. Engrs, J.*, 1, 1956, p. 489.

(Département de Génie chimique, École Nationale Supérieure des Industries chimiques, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Coefficients d'accommodation de gaz simples sur carbone à haute température.* Note (*) de MM. **Christian Midol-Monnet** et **Xavier Duval**, présentée par M. Maurice Letort.

On a mesuré, par la méthode du fil chaud les coefficients d'accommodation des cinq gaz rares, du méthane et de l'hydrogène sur une surface de carbone à haute température (entre 900 et 1300°C). On a étudié également les variations de ce coefficient avec la température du gaz. On retrouve pour les gaz rares les résultats obtenus sur métaux au voisinage de la température ambiante ou à basse température. Pour l'hydrogène et le méthane, le coefficient d'accommodation décroît lorsqu'on augmente la température du solide ou celle du gaz.

On détermine généralement le coefficient d'accommodation d'un gaz sur un solide en utilisant le montage classique du filament chauffé électriquement et suspendu dans une ampoule cylindrique, et en mesurant la puissance dissipée par le filament, à basse pression, par conduction moléculaire gazeuse. La plupart des auteurs ont utilisé cette méthode au voisinage ou au-dessous de la température ambiante. avec de faibles écarts de température entre filament et paroi de l'ampoule. En revanche, très peu ont travaillé avec un gaz froid sur un solide porté à haute température. On peut citer Duval [2], Mahn Jick Lim [5], Watt et Moreton [12] sur filaments métalliques, et Gomer et Meyer [7] sur carbone.

En essayant de confirmer le mécanisme d'interaction gaz-solide que proposent ces deux derniers auteurs pour interpréter leurs résultats expérimentaux, nous avons été amenés à reprendre leurs expériences et à mesurer les coefficients d'accommodation de différents gaz (He, Ne, A, Kr, Xe, H_2, CH_4) sur un filament de carbone à température élevée (comprise entre 600 et 1 300°C). Contrairement aux conclusions de Gomer et Meyer, il s'est avéré [8], qu'il n'existe aucune anomalie dans le processus d'accommodation sur carbone, par rapport aux idées couramment admises en ce domaine. Nous donnons dans cette Note les résultats de cette étude, qui constituent, à notre connaissance, les premières données publiées concernant l'accommodation thermique sur carbone.

Détails expérimentaux. — Le filament, en forme d'U, a été préparé par décomposition d'une vapeur hydrocarbonée sur une âme de carbone amorphe, suivant la méthode bien connue de Pirani [9].

Les gaz utilisés nous ont été fournis par la Société « l'Air Liquide ». Leur taux d'impuretés est inférieur à 5.10^{-6} pour l'hélium, l'argon et l'hydrogène, 1.10^{-4} pour le néon et le xénon et 5.10^{-4} pour le krypton et le méthane.

Nous avons décrit par ailleurs [8] l'appareil et la technique expérimentale employés. Toutes les mesures ont été effectuées avec des prises de potentiel fixées directement sur le filament.

Les coefficients d'accommodation ont été calculés à partir de la relation ([2]) :

$$W_c = aS \frac{p}{(2\pi MRT_0)^{\frac{1}{2}}} \left[\int_{T_0}^{T_f} C_v \, dT + \frac{R}{2}(T_f - T_0) \right],$$

où W_c est la puissance transmise par le gaz, S et T_f la surface du filament et sa température, p, M, T_0 et C_v la pression, la masse moléculaire, la température et la capacité calorifique molaire à volume constant du gaz

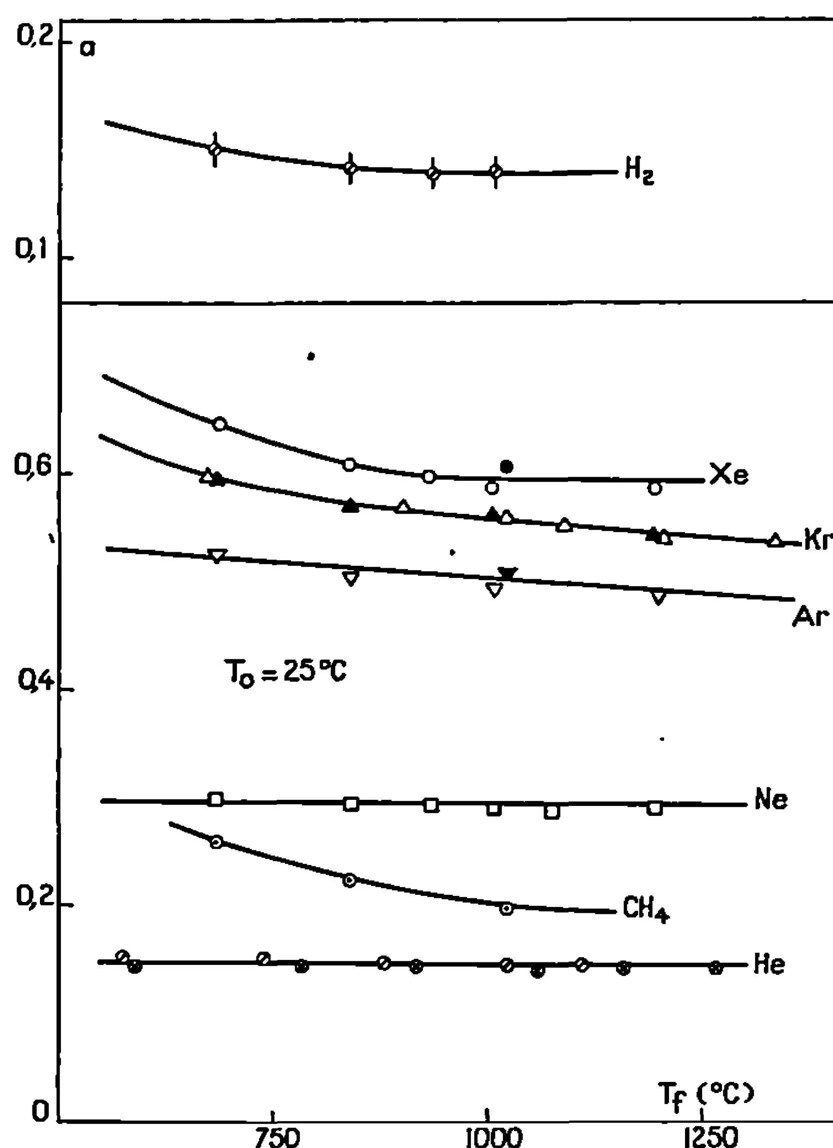


Fig. 1

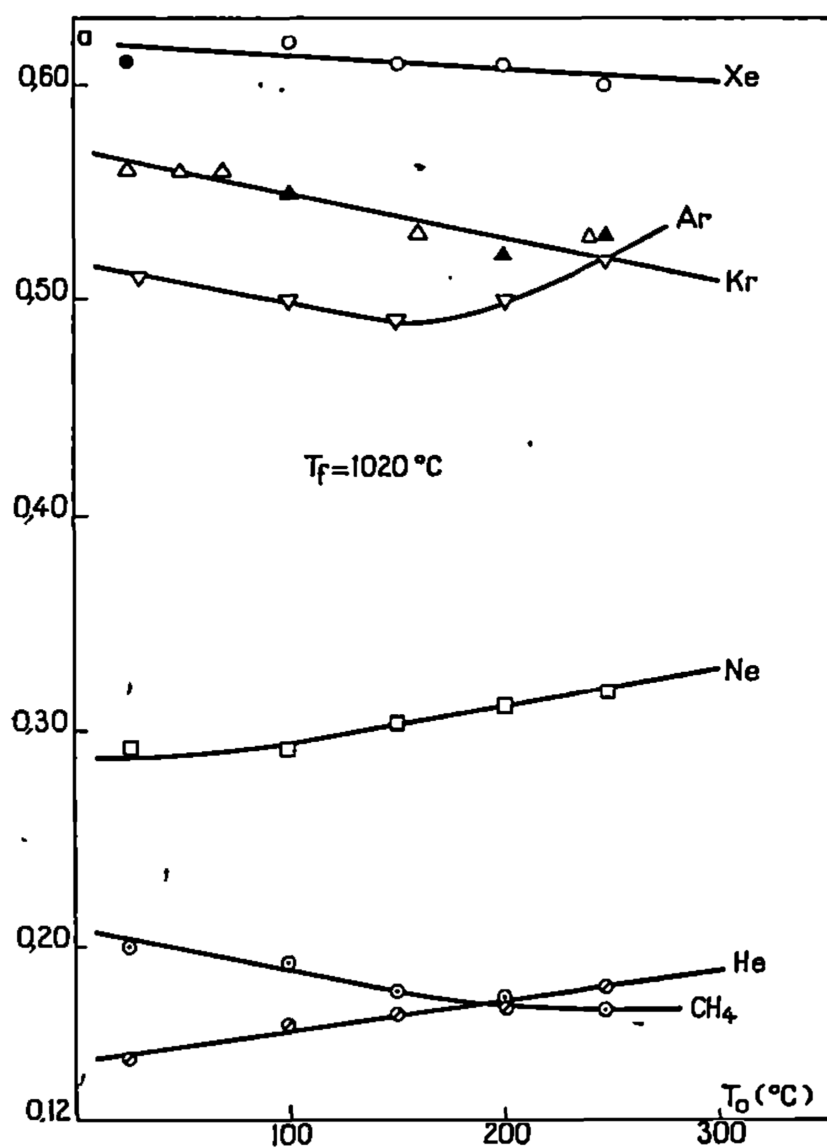


Fig. 2

Fig. 1. — Variation avec la température de la surface solide, du coefficient d'accommodation des différents gaz étudiés sur carbone.

Fig. 2. — Variation, avec la température du gaz, du coefficient d'accommodation dés gaz étudiés sur carbone.

considéré et a le coefficient d'accommodation moyen entre T_0 et T_f du gaz sur le solide.

Nous estimons à 10 % environ la précision absolue sur les mesures de a. Par contre, plusieurs manipulations, faites dans les mêmes conditions de température, sont reproductibles à $\pm$ 2 % près.

Résultats expérimentaux. — Nous avons fait varier, soit la température du solide T_f entre 600 et 1 300°C, en maintenant constante la température T_0 du gaz (*fig.* 1), soit T_0 entre 25 et 250°C à T_f constante (*fig.* 2)

GAZ RARES. — On doit remarquer tout d'abord les valeurs élevées que nous obtenons pour le coefficient d'accommodation de l'hélium et du néon. Ceci est dû sans doute à la présence, à la surface de nos filaments, d'une certaine rugosité, dont l'effet est d'autant plus marqué que le coefficient d'accommodation considéré est plus faible. Nous avons mesuré, par la méthode B. E. T. un facteur de rugosité moyen de l'ordre de 4. Mais il n'est pas évident que toute la porosité accessible au gaz physisorbé joue un rôle effectif dans l'accommodation thermique. Quant à l'hypothèse d'une surface contaminée, on peut l'éliminer *a priori*, vu l'inertie exceptionnelle du carbone vis-à-vis de la chimisorption [(1), (4)].

Nous en avons d'ailleurs une confirmation dans l'absence de variation des coefficients d'accommodation de l'hélium et du néon lorsque la température de la surface augmente de 600 à 1 300°C (*fig.* 1). Ce résultat concorde avec celui de Watt et Moreton (12) pour l'hélium sur tungstène. Il est aussi en accord avec les résultats obtenus sur métaux au voisinage de la température ambiante par Thomas et coll. (11) et par Menzel et Kouptsidis (6). Nous retrouvons également, mais à haute température, la décroissance déjà signalée par ces deux auteurs pour l'argon, le krypton et le xénon. Signalons qu'au contraire Thomas et coll. (11) n'ont jamais pu mettre en évidence, même pour ces trois gaz, une variation quelconque de a avec la température du solide. Mais les faibles écarts de température entre filament et paroi de l'ampoule auxquels se limite l'étude en question ne sont peut-être pas les conditions les plus favorables pour faire apparaître une telle variation.

Quand on augmente la température du gaz en maintenant constante celle de la surface, le coefficient d'accommodation varie, pour les cinq gaz rares, comme le montre la figure 2. Pour l'argon, a passerait par un minimum peu accusé pour une température comprise entre 150 et 200°C. Dans le cas du krypton, les erreurs de mesure ne nous permettent pas de préciser davantage la forme de la courbe. On retrouve, ici encore, une analogie avec les résultats de Thomas et coll. (11) sur tungstène à basse température, avec un minimum se situant au-dessous de 25°C pour l'hélium et le néon, et au-dessus de 200°C pour le krypton et le xénon.

CAS DE L'HYDROGÈNE ET DU MÉTHANE. — Pour l'hydrogène et le méthane, la variation du coefficient d'accommodation avec les températures du solide et du gaz devrait être plus complexe, car on doit tenir compte à la fois de l'énergie de translation et de l'énergie interne des molécules, qui s'accommodent différemment suivant la température. C'est ainsi que l'on peut expliquer la diminution importante de a, pour les deux gaz, lorsque la température du solide augmente. On doit s'attendre en effet, d'après les travaux de Schaeffer et coll. (10) et de Ehrhardt, Einhaus et Engelke (3), à une forte décroissance du coefficient d'accommodation partiel en énergie interne a_i.

Inversement, Ehrhardt et coll. ([3]) arrivent à la conclusion que a_i est indépendant de la température du gaz. On comprend mal, dans ces conditions, que le coefficient d'accommodation du méthane diminue de 15 % environ lorsque T_0 augmente de 25 à 250°C, car il faudrait admettre que cette décroissance est relative au seul coefficient d'accommodation partiel pour l'énergie de translation; et ceci peut paraître surprenant, quand on compare le méthane et les cinq gaz rares, du point de vue des propriétés moléculaires qui interviennent dans le phénomène d'accommodation (masse moléculaire, température de capture).

(*) Séance du 1er avril 1970.

([1]) L. Bonnetain, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 34.
([2]) X. Duval, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 51.
([3]) H. Ehrhardt, R. Einhaus et H. Engelke, *Z. Physik*, 191, 1966, p. 469.
([4]) D. O. Hayward et B. M. W. Trapnell, *Chimisorption*, Butterworths, London, 1964, p. 79.
([5]) Mahn Jick Lim, *Ph. D. Thesis*, University of California, Berkeley, 1967.
([6]) D. Menzel et J. Kouptsidis, *Fundamentals of Gas-Surface Interactions*, Academic Press, Inc., New York, 1967, p. 493.
([7]) L. Meyer et R. Gomer, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 617; *Proc. 3rd Carbon Conf.*, Pergamon Press, 1959, p. 425.
([8]) C. Midol-Monnet et X. Duval, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
([9]) M. Pirani et W. Fehse, *Z. Electrochem.*, 29, 1923, p. 168.
([10]) K. Schaeffer, *Fortschr Chem. Forsch.*, 1, 1949, p. 61.
([11]) L. B. Thomas, *Proc. 5th Symp. Rar. Gas Dyn.*, Academic Press, 1967, p. 155.
([12]) W. Watt et R. Moreton, Royal Aircraft Establishment Techn. Note n° C. P. M. 80, 1964.

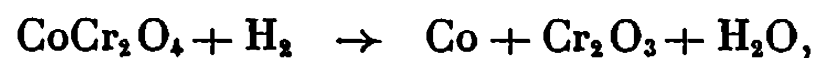
(Centre de Cinétique physique et chimique
du C. N. R. S.,
route de Vandœuvre,
54-Villers-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de la réactivité entre 400 et 800°C et sous faible pression d'hydrogène d'échantillons de chromite de cobalt préparés par coprécipitation.* Note (*) de MM. **Pierre Bracconi** et **Louis-Claude Dufour**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude de la réduction des oxydes doubles n'a pas fait l'objet d'un grand nombre de travaux sauf dans le cas de la préparation de certains alliages; en particulier, les études cinétiques portant sur la réduction par l'hydrogène des oxydes de type spinelle sont rares [par exemple ([1])]; par contre, des travaux récents ont été consacrés à la réduction de solutions solides ou de mélanges d'oxydes de compositions variées [par exemple ([2]), ([3])]. Nos recherches concernent l'étude de la réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de différents oxydes doubles M_xO_y, M'O (M = Cr, Ti, W, ...; M' = Co, Cu, ...); elles ont pour but : *a.* de déterminer les rapports existant entre la réduction de M'O d'une part à l'état libre, d'autre part lié à un oxyde M_xO_y lui-même irréductible; *b.* de préciser l'action superficielle de l'hydrogène sur de tels oxydes catalyseurs de certaines réactions d'hydrogénation; *c.* de rechercher les propriétés du métal M' déposé sur l'oxyde M_xO_y en particulier vis-à-vis de la réduction ultérieure de M_xO_y.

Les premiers résultats que nous rapportons concernent le chromite de cobalt Cr_2O_3, CoO préparé au laboratoire selon la méthode de coprécipitation de Adkins et Connor ([4]) et utilisé comme phase catalytique pour l'oxydation de certains hydrocarbures ([5]); cet échantillon contient un excès de cobalt probablement sous la forme d'oxyde, non décelable par l'analyse radiocristallographique ([6]); à défaut de pureté, il offre l'avantage de posséder une surface massique importante (19 $m^2.g^{-1}$) dont la mesure nécessite quelques précautions particulières ([7]); il est constitué par des grains non poreux d'un diamètre moyen de 500 Å d'après les observations microscopiques.

Une étude préalable en montée de température sous $P_{H_2} = 20$ torr indique qu'entre 400 et 800° C, cet échantillon de chromite est réductible avec une vitesse mesurable, en oxyde de chrome Cr_2O_3 et en cobalt cubique selon



$$CoCr_2O_4 + H_2 \rightarrow Co + Cr_2O_3 + H_2O,$$

la réduction de Cr_2O_3 n'intervenant qu'à beaucoup plus haute température. A 650° C, la phase spinelle reste visible aux rayons X pendant toute la réaction, tandis que Cr_2O_3 n'apparaît cristallisé qu'en fin de réduction.

Étude thermodynamique. — A partir des constantes thermodynamiques des réactions $CoO + Cr_2O_3 \rightarrow CoCr_2O_4$ ([8]) et $CoO + H_2 \rightarrow Co + H_2O$ ([9]), on détermine dans le cas de la réduction du chromite des valeurs de la

constante $K_p = P_{H_2O}/P_{H_2}$ de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-2} dans le domaine 500-800° C; on obtient des valeurs du même ordre de grandeur en partant des données relatives à l'équilibre $CoCr_2O_4 + CO \rightleftharpoons Co + Cr_2O_3 + CO_2$ [10]; une condensation énergique de la vapeur d'eau formée par la réaction est donc indispensable si l'on veut atteindre, par l'étude cinétique, la vitesse des processus chimiques.

Étude des surfaces massiques. — La mesure des surfaces massiques B. E. T. à l'argon à 77,3°K a donné les résultats suivants :

a. Le frittage sous vide (3.10^{-6} torr) de ces échantillons n'apparaît qu'au-dessus de 600°C; la figure 1 *a* montre la diminution relative de sur-

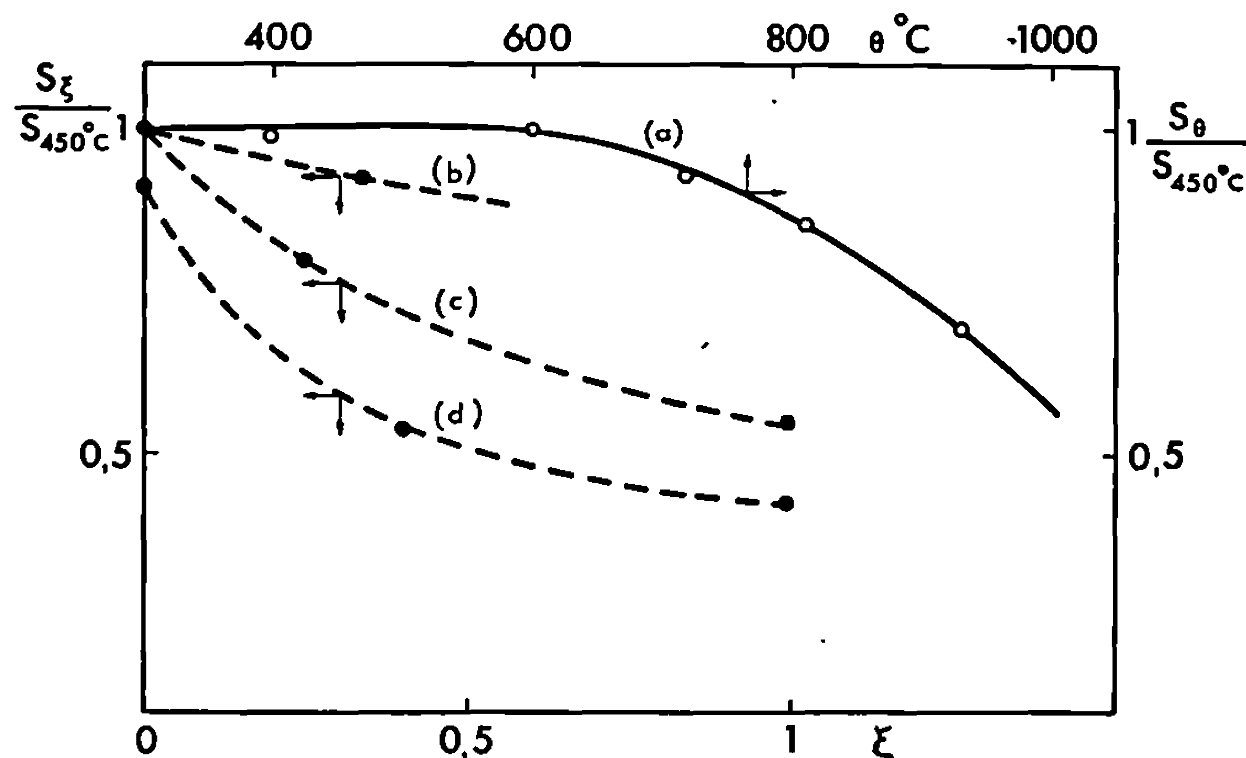


Fig. 1.

(*a*) m = 41,0 mg; (*b*) m = 51,8 mg, θ = 570°C; P_{H_2} = 20 torr;
(*c*) m = 55,6 mg, θ = 665°C, P_{H_2} = 20 torr;
(*d*) m = 54,4 mg, θ = 745°C, P_{H_2} = 20 torr.

face massique après une montée linéaire de température (100°C/h) jusqu'à la température θ, la surface B. E. T. maximale après dégazage à 450° C étant prise comme référence.

b. Au cours de la réduction, la surface globale diminue d'autant plus que la température de réduction est plus élevée (*fig.* 1 *b*, *c*, *d*); néanmoins, même à 745° C, la surface du produit final (Co, Cr_2O_3) est encore importante ($\sim$ 8 $m^2.g^{-1}$).

c. Le produit de la réduction réagit avec l'oxygène dès la température ambiante; ainsi, sous P_{O_2} = 10 torr, en montée lente de température, l'oxydation du cobalt en Co_3O_4 est totale à 550°C; elle est suivie, entre 550 et 700° C d'une perte de poids traduisant la synthèse rapide d'un composé dont le spectre de rayons X correspond à celui du chromite; néanmoins la fraction de Co_3O_4 liée à l'excès de cobalt initial semble constituer une solution solide avec ce chromite se traduisant par une légère diminution du paramètre de la maille cristalline du chromite.

Au cours de différents cycles successifs réduction-oxydation-synthèse, la surface massique conserve une valeur peu différente de celle mesurée après la première réduction, à condition d'effectuer ces opérations au-dessous de 750° C; il n'est donc pas possible d'augmenter la surface du chromite initial par un tel traitement. Notons qu'un résultat voisin a été observé par d'autres auteurs dans le cas de la réduction de catalyseurs Cr_2O_3-NiO ([11]).

Étude cinétique de la réduction. — Elle est effectuée en régime statique, isotherme et isobare à partir d'échantillons de masses voisines de 15 mg étalés sur un plateau de quartz de 3,2 cm² de surface, dans une

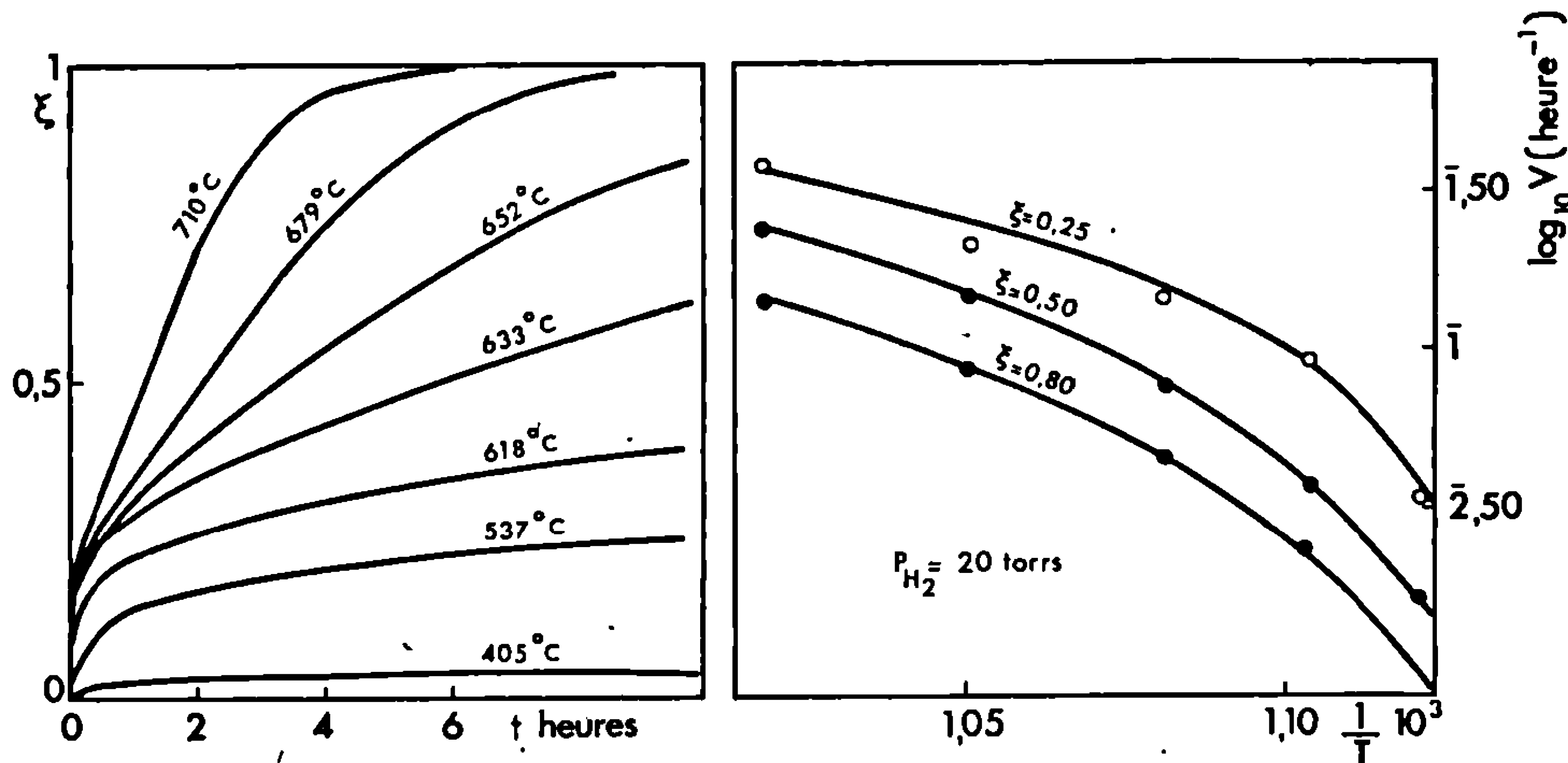


Fig. 2. Fig. 3.

thermobalance entièrement réalisée en verre « pyrex » et en raccords métalliques, précédemment utilisée lors de l'étude de la réduction du monoxyde de cobalt ([12]). L'excès d'oxyde de cobalt présent dans le produit initial ne permet pas de définir un degré d'avancement ξ correspondant rigoureusement à la réduction du seul chromite : nous avons choisi arbitrairement comme unité d'avancement la variation relative à la perte totale d'oxygène, ce choix ne modifiant pas les valeurs des constantes cinétiques mesurées. Les résultats de cette étude sont les suivants :

a. Les courbes $\xi = f(t)$ présentent la même allure quelles que soient la température et la pression d'hydrogène (500-750° C; 0,5-60 torr); la réduction initialement très rapide ($0 < \xi < 0,2$) se déroule dans sa majeure partie à vitesse constante ($0,2 < \xi < 0,7$) (*fig.* 2). Des courbes de ce type ont déjà été observées par d'autres auteurs dans le cas de la réduction de spinelles de vanadium et de fer ([1]); un tel phénomène pourrait traduire une variation initiale importante de la surface ou une inhibition par la vapeur d'eau dégagée; néanmoins, bien que l'apparition de cobalt ne soit pas décelée dans cette partie de la courbe, on peut l'attribuer en partie à la réduction immédiate de l'oxygène lié au cobalt excédentaire du composé;

la valeur de l'énergie d'activation mesurée initialement ($\sim$ 25 kcal.mole^{-1}) militerait en ce sens.

b. A 650° C, au-dessus de 5 torr, la pression d'hydrogène n'a aucune influence sur la vitesse mesurée dans la partie linéaire des courbes $\xi = f(t)$; au-dessous de 5 torr, la vitesse diminue considérablement.

c. L'évolution, avec la température, de la vitesse instantanée à taux de réduction constant ($0,25 < \xi < 0,9$) n'obéit pas à la loi d'Arrhénius, « l'énergie d'activation » décroissant de façon monotone entre 400 et 750°C de 55 kcal.mole^{-1} à 27 kcal.mole^{-1} (*fig*. 3).

L'ensemble de ces données suggère que la germination du cobalt libéré de la phase chromite, favorisée par l'excès de métal présent initialement, est très rapide; l'invariance de la vitesse avec la pression, permet d'envisager que le processus de chimisorption de l'hydrogène n'est jamais régulateur. Aux températures les plus faibles, le phénomène pourrait être limité par la vitesse de diffusion des atomes de cobalt dans le réseau du spinelle; en effet, la valeur de l'énergie d'activation mesurée (55 kcal.mole^{-1}) est assez voisine de celle correspondant à la diffusion de Co dans $CoCr_2O_4$ (51 kcal.mole^{-1}) déterminée par Sun, à plus haute température, il est vrai [13]; lorsqu'on augmente la température, les processus de synthèse et de désorption de la vapeur d'eau deviendraient régulateurs.

Il semble donc n'y avoir aucun rapport apparent entre la cinétique de réduction de CoO à l'état libre [12] et à l'état d'oxyde lié à Cr_2O_3; nous poursuivons actuellement ce travail à partir de composés de stœchiométrie plus rigoureusement définie que nous préparons par synthèse directe à haute température.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) J. A. Amirova, V. V. Pechkovskii et T. I. Beresneva, *Zh. prikl. Khim.*, 38, 1965, p. 1247 (traduction anglaise, p. 1232).
(2) J. Cabicar et M. Pospisil, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 33, 1968, p. 169.
(3) M. Pospisil et J. Cabicar, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 32, 1967, p. 3832.
(4) H. Adkins et R. Connor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1092.
(5) B. Gillot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2382.
(6) M. Moreau, *Thèse*, Dijon, 1969.
(7) P. Bracconi et L.-C. Dufour, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 983.
(8) V. A. Levitskii, T. N. Rezukhina et A. S. Guzei, *Elektrokhimiya*, 1, 1965, p. 237.
(9) O. Kubaschewski et E. Evans, *La thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.
(10) L. M. Lenev et I. A. Novokatskii, *Zh. Fiz. Khim.*, 40, 1966, p. 2030.
(11) M. Solc et V. Pour, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 29, 1964, p. 857.
(12) P. Bracconi et L.-C. Dufour, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1152.
(13) R. Sun, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 290.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

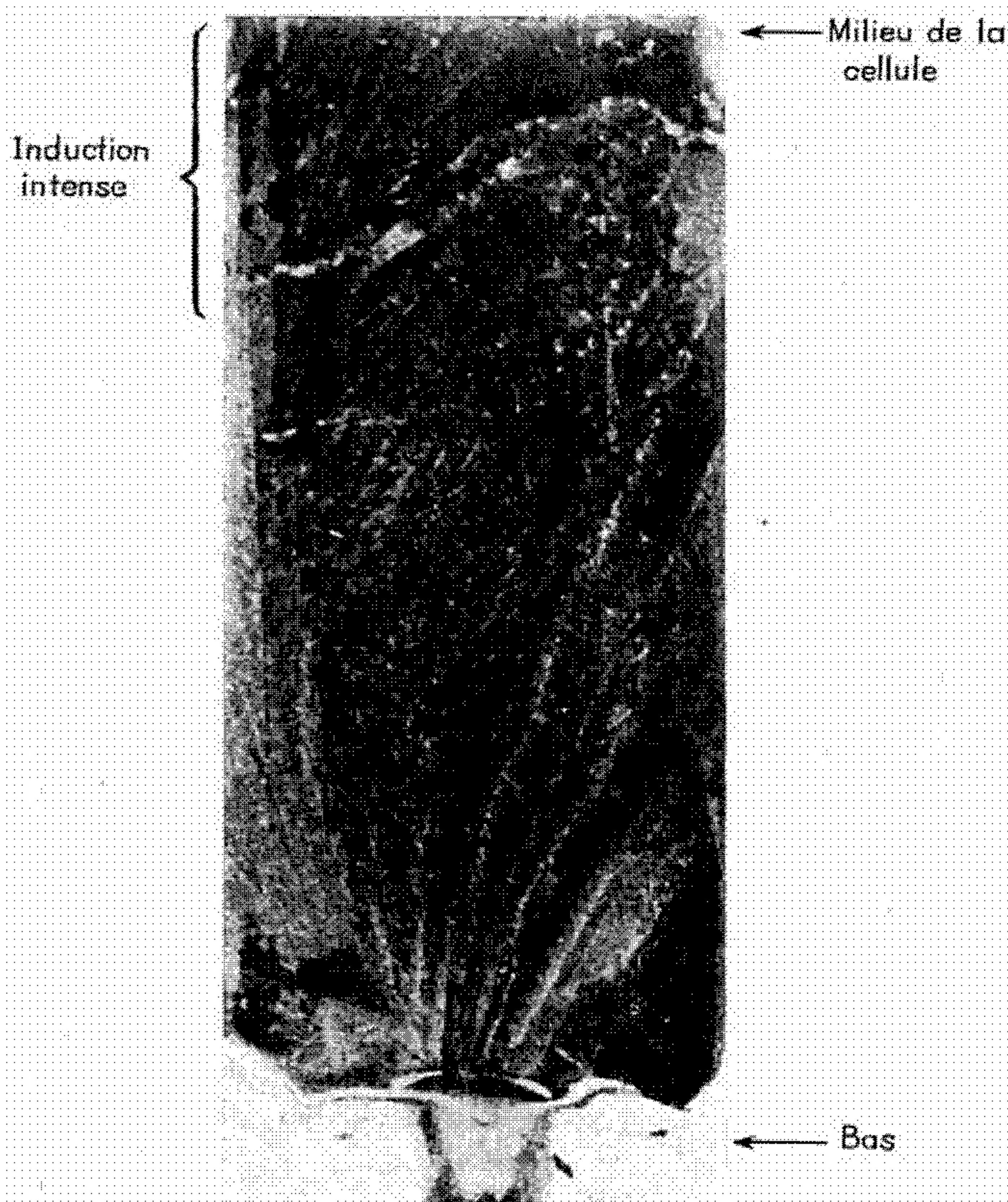
ÉLECTROCHIMIE. — *Observation de l'effet magnétoélectrique dans le bromure d'éthylpyridinium fondu à* 130°C. Note (*) de Mme **Danièle Guérin-Ouler**, MM. **Camille Nicollin** et **Alain Olivier**, présentée par M. Georges Champetier.

On observe l'établissement et l'évolution de l'effet magnétoélectrique par la progression au sein du bromure d'éthylpyridinium fondu à 130°C des composés colorés formés au cours de l'électrolyse, et par la forme des lignes de cristallisation après refroidissement brutal du sel. Les résultats ainsi obtenus permettent une première analyse qualitative du phénomène.

Après les travaux qui permettent de rendre visible l'effet magnétoélectrique dans une solution aqueuse hétérogène d'acide nitrique et de permanganate de potassium [1] et dans un mélange hétérogène de bromure d'éthylpyridinium et de nitrate de nickel hexahydraté fondus à 130°C [2], nous cherchons à étendre cette étude en utilisant le bromure d'éthylpyridinium seul. Ce sel présente l'avantage lorsqu'il est pur d'être blanc à l'état solide, pratiquement incolore à l'état liquide et il donne des composés d'électrolyse colorés (bleu à la cathode et jaune à l'anode) [[3], [4]].

Le bromure d'éthylpyridinium fondu est contenu dans une cellule parallélépipédique de $80 \times 20 \times 2$ mm^3 en « pyrex ». Comme précédemment [2], il est soumis, à l'état fondu, et au cours de sa trempe, à un courant d'électrolyse et à une induction magnétique continus et perpendiculaires entre eux. Nous photographions l'échantillon ainsi cristallisé.

La photographie agrandie de la moitié inférieure de la cellule fait apparaître des lignes de cristallisation ordonnée se matérialisant par des veines plus claires. En partant de la base de la cellule située en dehors de la zone d'induction intense, ces lignes divergent symétriquement; cette symétrie est perturbée dans le domaine de l'induction magnétique. En effet, les lignes partant vers la droite conservent leur inclinaison jusqu'au bord de la cellule alors que celles de gauche se redressent puis, dans le domaine d'induction intense, s'incurvent très nettement vers la droite. Si la même expérience est faite en l'absence, soit du courant d'électrolyse, soit de l'induction magnétique, la cristallisation est anarchique. Les lignes de cristallisation obtenues en présence des deux champs seraient donc une matérialisation des lignes de courant et de leur déformation sous l'action de la force magnétoélectrique. D'autre part, la courbure apparaît aussi bien dans le domaine de champ homogène que dans le domaine où existe un gradient de champ; nous pensons donc que ce phénomène dépend essentiellement de la valeur du champ et non de son gradient. Afin de vérifier que ces lignes macroscopiques correspondent bien à des directions de cristallisations, nous regardons à travers un microscope polarisant le sel ainsi cristallisé. Nous observons des cristaux en forme de paillettes bien



ordonnées. Leur orientation varie de façon continue suivant leur position par rapport à la zone d'induction intense conformément aux lignes visibles sur le cliché.

Ces observations de cristallisation préférentielle qui serait une manifestation des lignes de courant, nous incitent à observer la progression des composés colorés formés au cours de l'électrolyse du bromure d'éthylpyridinium fondu. Pour cela, nous utilisons des pièces polaires cylindriques laissant un entrefer plus large que précédemment afin d'observer et éventuellement filmer le sel fondu; leur diamètre de 16 cm permet de placer toute la cellule dans une induction magnétique homogène de 0,37 Ts. Nous mettons dans la cellule, soit une électrode plane de platine poli (20×2 mm²) parallèle au plan Oyz (*fig.* 1), soit une électrode sphérique de platine poli ($\varnothing = 1,6$ mm). Nous plaçons l'électrode à une hauteur variable dans la cellule. Il se forme à l'anode du brome qui se redissout en donnant un ion complexe bromé jaune orangé et à la cathode un composé

bleu intense [(3), (4)]. Ces composés colorés nous permettent de voir ce qui se passe dans la cellule en présence de la force magnétoélectrique.

Dès leur formation dans la cellule utilisée comme compartiment anodique, les complexes bromés sont déviés d'un côté ou de l'autre de celle-ci suivant le sens de la force magnétoélectrique. Ils descendent sélectivement de ce côté. Parvenus au bas de la cellule, ils amorcent progressivement une remontée de l'autre côté de celle-ci. Si nous prolongeons l'expérience sans

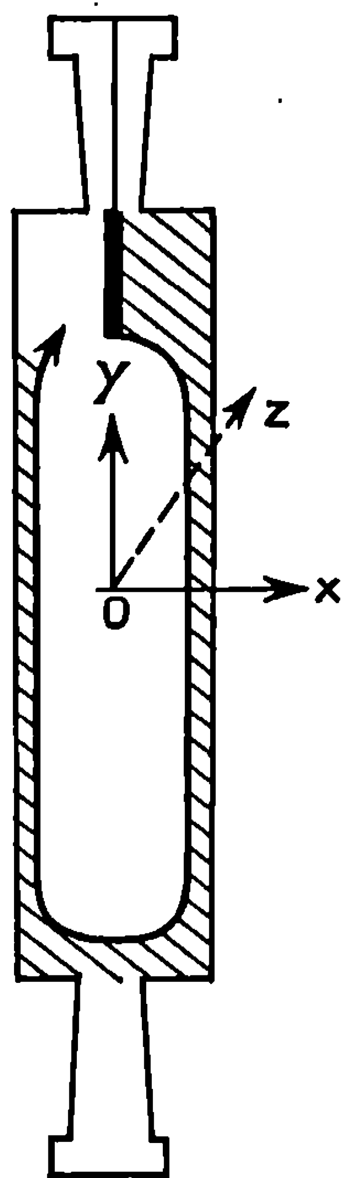


Fig. 1.

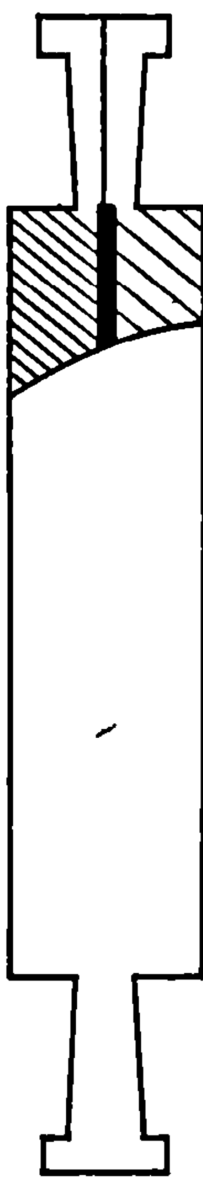


Fig. 2.

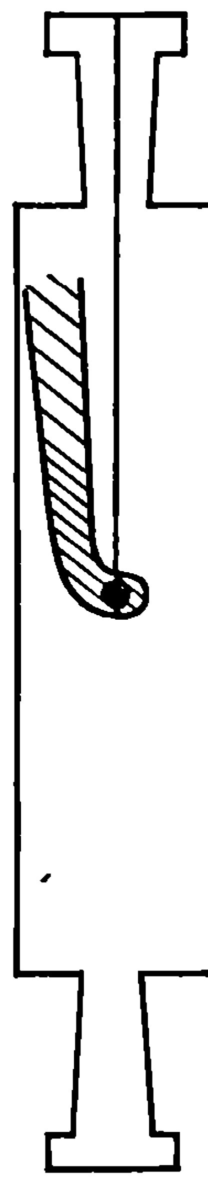


Fig. 3.

en modifier les paramètres, la trajectoire privilégiée se renferme sur elle-même, en laissant un domaine central incolore (*fig.* 1). La courbure de la trajectoire, au départ de l'anode, augmente avec l'induction magnétique. Bien que les vitesses soient très différentes, le phénomène rappelle le mouvement observé dans certaines conditions avec le permanganate dans le cas des solutions aqueuses hétérogènes (1).

Dans le cas où la cellule est un compartiment cathodique, la coloration bleu intense du composé permet de le suivre, même à l'état de trace. Ce composé coloré n'apparaît en grande quantité que d'un côté de l'électrode plane, ce côté étant fonction du signe de l'induction. A l'opposé du complexe bromé, il reste en surface et n'envahit tout d'abord que le côté de la cellule où il se forme. Si l'électrolyse se poursuit, il parvient à occuper toute la largeur de la cellule, et la zone colorée présente une surface de séparation inclinée du côté de son apparition préférentielle (*fig.* 2). Cette inclinaison

est tout à fait comparable à celle observée avec les solutions aqueuses ([4]) ou avec les solutions de sels fondus ([3]). De même, en utilisant une électrode sphérique placée sensiblement au centre de la cellule, la coloration apparaît sur toute la surface de l'électrode, mais ne se développe qu'à partir de l'hémisphère situé à droite ou à gauche du plan Oyz selon le signe de l'induction magnétique. Le composé bleu remonte jusqu'à la surface (*fig.* 3) et se localise comme précédemment. Le fait que le composé bleu remonte même en l'absence d'induction magnétique rejette un effet purement magnétique. Toutefois la progression vers le bas ou vers le haut du composé anodique ou cathodique s'explique par une différence de leur densité par rapport au sel fondu.

Ces expériences qualitatives permettent de vérifier que le phénomène magnétoélectrique peut être matérialisé de différentes façons aussi bien sur des composés purs que sur des mélanges de sels fondus. D'une part, nous pouvons suivre la progression orientée au sein du liquide des composés colorés formés par l'électrolyse en présence d'une induction ainsi que leur confinement. D'autre part, l'observation du sel cristallisé, après une trempe en présence des deux champs électrique et magnétique, fait apparaître des lignes de cristallisation ordonnée. Il nous semble que ce dernier résultat puisse être relié à une déformation des lignes de courants, ce qui se traduirait par un phénomène électrique. Si cette hypothèse se révèle exacte, la tension électrique suivant Ox, qui est une des manifestations de l'effet magnétoélectrique, doit tenir compte, entre autres, des variations de concentration, des phénomènes de turbulence et des déformations des lignes de courants.

(*) Séance du 16 mars 1970.

([1]) A. Olivier et C. Nicollin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 733.

([2]) C. Nicollin, A. Olivier et D. Guérin-Ouler, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 772.

([3]) J. Vedel et B. Trémillon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 220.

([4]) D. Guérin-Ouler et C. Nicollin, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Réaction de l'hydrogène sur électrode émergente en milieu* LiCl-KCl *solide*. Note (*) de M. **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

La technique de l'électrode émergente est employée en milieu LiCl-KCl solide pour l'étude chronoampérométrique de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. On obtient deux vagues caractéristiques correspondant respectivement à l'oxydation par les anions oxygénés et chlorures.

Des travaux antérieurs ont montré la possibilité d'étendre l'électrochimie analytique à des composés en solution dans l'électrolyte LiCl-KCl à l'état solide [(1), (2)] ainsi que lors d'apport par diffusion à travers une électrode mince (3). Des réactions d'électrode ont également été étudiées dans les électrolytes solides formés d'oxydes [(4), (5)]. Ces derniers travaux sont réalisés en mettant une électrode de faible diamètre en contact avec l'électrolyte. On montre ici que l'on peut employer une électrode émergente incluse en partie dans l'électrolyte solide.

L'électrode de travail est constituée d'une mince feuille d'or partiellement plongée dans LiCl-KCl, additionné de BaO, à l'état fondu. Le mélange est ensuite refroidi jusqu'à des températures inférieures à son point de fusion. La partie inférieure de l'électrode, sur une hauteur de 3 mm environ, est ainsi incluse dans l'électrolyte à l'état solide, la partie supérieure se trouvant à l'air libre. On envoie un courant d'hydrogène dans la cellule d'étude; il existe alors une ligne de triple contact électrode-électrolyte-hydrogène. Les courbes chronoampérométriques et chronopotentiométriques sont alors tracées avec les électrodes ainsi prises dans la masse solide. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence platine/chlorure de platine, utilisée antérieurement en milieu solide [(1), (2)].

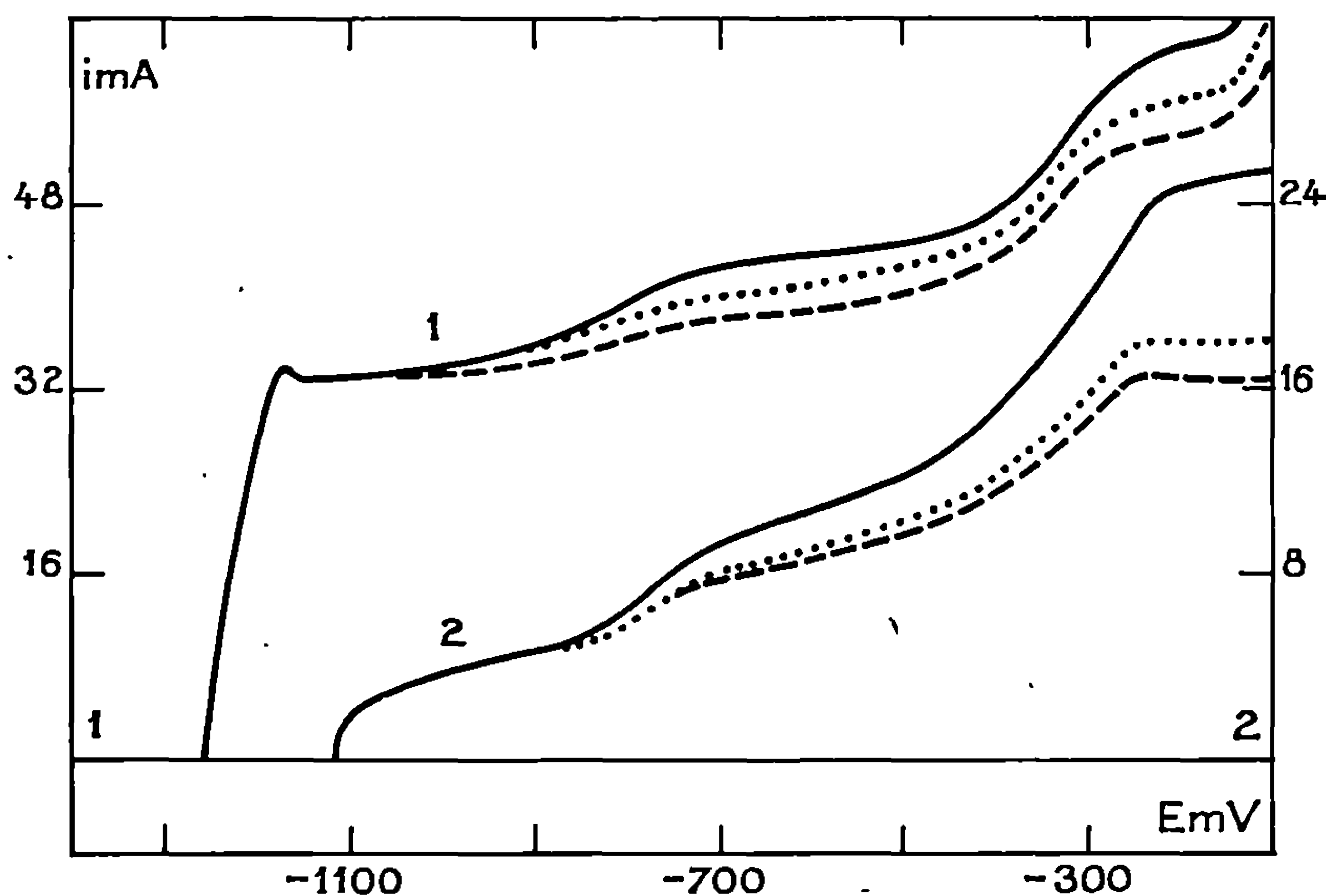
Le potentiel d'équilibre de l'électrode de travail varie de — 650 à — 450 mV pour une gamme de températures allant de 350 à 240°C, la concentration en BaO donnant un $p(O^{--}) = 1$, lorsque la partie émergente de l'électrode de travail se trouve dans l'atmosphère ambiante. La mise sous atmosphère d'hydrogène, avec une pression de 76 cm de mercure, fait apparaître des déplacements du potentiel d'équilibre qui sont les suivants :

	Équilibre sans H_2.	Équilibre avec H_2.
348°C...........	—650 mV	—1350 mV
238°C...........	—450 »	—1120 »

Le potentiel d'équilibre avec atmosphère d'hydrogène est d'autant plus lent à s'établir que la température est plus basse. Pour des températures

de l'ordre de 240°C le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre ne dépasse cependant pas 30 mn.

Les courbes chronoampérométriques montrent l'apparition de deux vagues successives d'oxydation de l'hydrogène (*fig.*). Les potentiels de demi-vague sont difficiles à déterminer par suite des formes de courbes qui ne correspondent évidemment plus aux théories classiques de la diffusion d'un soluté à l'intérieur d'un électrolyte. La première vague présente une pente très forte au départ, le potentiel de demi-vague se situant ainsi



Courbes chronoampérométriques d'oxydation de l'hydrogène. $p(O^{--}) = 1$.
1, température : 336°C; 2, température : 238°C.

à quelques dizaines de millivolts seulement du potentiel d'équilibre. La seconde vague présente un potentiel de demi-vague situé à 350 mV environ du potentiel d'équilibre.

La première vague d'oxydation peut être attribuée à la réaction d'oxydation de l'hydrogène par les ions O^{--}, ainsi que cela a lieu en milieu fondu [(1), (2), (6)]. Le second palier, de même que dans le cas de l'électrolyte fondu, serait dû à la réaction d'oxydation par les ions chlorures.

On remarque sur la figure l'influence des balayages successifs sur le second palier d'oxydation, le premier restant invariable. Les balayages sont effectués à la vitesse de 1 V/mn entre des limites fixes : potentiel d'équilibre et potentiel zéro.

Parmi les divers types possibles de processus d'électrode (7) on peut supposer que la réaction a lieu le long de la ligne de contact entre les trois phases électrode-électrolyte-gaz. Il ne semble pas en effet que l'hydrogène soit soluble dans l'électrolyte ou l'électrode.

Ces résultats préliminaires montrent que la technique de l'électrode émergente est relativement aisée à mettre en œuvre dans les électrolytes solides. Cet exemple d'un type d'oxydation de gaz montre que l'on peut étendre à de nombreux genres de réactions les techniques de l'électrochimie analytique en milieu solide.

(*) Séance du 13 avril 1970.

([1]) G. MORAND et J. HLADIK, *Électrochimie des sels fondus*, II, Masson, Paris, 1969.
([2]) J. HLADIK, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1966.
([3]) J. HLADIK, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1019.
([4]) M. KLEITZ, *Thèse Doctorat ès sciences*, Grenoble, 1968.
([5]) M. GUILLOU, J. MILLET et S. PALOUS, *Electrochimica Acta*, 13, 1968, p. 1411.
([6]) J. POLART et P. DEGOBERT, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 2103.
([7]) R. BUVET, *Bull. Soc. franç. Électr.*, II, 1961, p. 19.

(*Laboratoire de Physique générale,
9, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude théorique des spectres de transitions* $\pi \rightarrow \pi^*$ *des dérivés cyanés de l'éthylène.* Note (*) de M. **Claude Leibovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre d'une étude théorique plus générale de la structure électronique de nitriles conjugués, on a appliqué le formalisme semi-empirique de Pariser-Parr-Pople [(1), (2)] à l'analyse des spectres de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des six cyano-éthylènes (C. E.) possibles suivants :

A = mono-C.E.;	B = 1.2-di-C.E. (*trans*);
C = 1.2-di-C.E. (*cis*);	D = 1.1-di-C.E.;
E = tri-C.E.;	F = tétra-C.E.

En l'absence de géométries expérimentales cohérentes pour l'ensemble de ces composés, on a adopté la conformation générale :

Liaison C=C : 1,36 Å; Liaisons C—C : 1,47 Å;
Liaisons C≡N : 1,16 Å;
Angles C—C—C : 120°; Angles C—C≡N : 180°.

Pour les paramètres atomiques nécessaires au calcul, nous avons retenu les valeurs proposées par Hinze et Jaffe (3) :

C (tr-tr-tr-π) :	I = 11,16 eV,	A = 0,03 eV;
C (di-di-π-π) :	I = 11,19 » ,	A = 0,10 » ;
N (di^2-di-π-π) :	I = 14,18 » ,	A = 1,66 » .

Pour l'évaluation des intégrales biélectroniques bicentriques, deux formulations ont été adoptées :

— celle de Pariser-Parr (1) (calcul (I));

— celle de Mataga-Nishimito (4) (calcul II).

Les intégrales de cœur associées aux liaisons carbonées ont été supposées proportionnelles aux intégrales de recouvrement correspondantes ($\beta^c_{CC} = -9{,}728\ S_{CC}$). Pour la triple liaison hétéroatomique, la valeur $\beta^c_{CN} = -3{,}25$ eV, précédemment déterminée lors d'une étude théorique du benzonitrile (5), a été conservée.

Enfin, la contribution des intégrales de pénétration à la valeur des élément diagonaux des matrices du champ autocohérent a été supposée constante et, pour le calcul des fonctions d'onde associées aux états excités,

singulets ou triplets, il a été tenu compte de l'interaction de toutes les configurations monoexcitées possibles.

Les tableaux I et II résument l'ensemble des résultats ainsi obtenus pour les énergies des premières transitions $S_0 \rightarrow S^*$ et $S_0 \rightarrow T^*$ résultant des seules excitations $\pi \rightarrow \pi^*$ ainsi que les valeurs expérimentales disponibles correspondantes.

TABLEAU I.

Transitions $S_0 \rightarrow S^*$.

Composé.	Calcul I. ΔE (eV).	Calcul I. f(C. G. S.).	Calcul II. ΔE (eV).	Calcul II. f(C.G.S.).	Expérience ΔE (eV).
A	5,99	0,76	6,24	0,74	6,42
	8,20	0,31	7,92	0,09	–
B	5,35	1,04	5,45	1,10	5,63
	7,80	0	7,07	0	–
C	5,28	0,73	5,38	0,71	5,63
	7,65	0,01	6,92	0,04	–
D	5,67	0,73	5,87	0,71	–
	7,04	0,77	6,68	0,28	–
E	4,99	0,88	5,02	0,88	–
	6,97	0,73	6,56	0,14	–
F	4,63	0,89	4,61	0,88	5,02
	6,73	0	6,37	0,03	–

TABLEAU II.

Transitions $S_0 \rightarrow T_1^*$.

Composé.	Calcul I. ΔE (eV).	Calcul II. ΔE (eV).
A	2,95	1,99
B	2,67	1,80
C	2,66	1,80
D	2,73	1,83
E	2,47	1,67
F	2,28	1,54

Les résultats du présent calcul, en accord satisfaisant avec les données expérimentales quant à la position du premier maximum d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ des nitriles éthyléniques considérés, montrent bien que jusqu'à 200 nm aucune autre de ce type ne peut être observée.

Par ailleurs, l'utilisation de deux formulations différentes pour le calcul des intégrales bicentriques permet de mettre en évidence l'existence de corrélations entre les données des deux calculs effectués. On a ainsi (par

analyse des moindres carrés) :

Transition $S_0 \to S_1^*$:

$$\Delta E\,(I) = 0{,}828\ \Delta E\,(II) + 0{,}824 \qquad (r = 1{,}00),$$
$$f\,(I) = 0{,}819\ \ f\,(II) + 0{,}155 \qquad (r = 1{,}00);$$

Transition $S_0 \to S_2^*$:

$$\Delta E\,(I) = 0{,}975\ \Delta E\,(II) + 0{,}653 \qquad (r = 0{,}94),$$
$$f\,(I) = 3{,}173\ \ f\,(II) - 0{,}003 \qquad (r = 0{,}90);$$

Transition $S_0 \to T_1^*$:

$$\Delta E\,(I) = 1{,}508\ \Delta E\,(II) - 0{,}046 \qquad (r = 1{,}00).$$

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) R. PARISER et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
(2) J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(3) J. HINZE et H. H. JAFFE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 34, 1962, p. 540.
(4) N. MATAGA et K. NISHIMOTO, *Z. Physik. Chem.*, 13, 1957, p. 140.
(5) C. LEIBOVICI, *Ann. Fis.*, 1970 (sous presse).

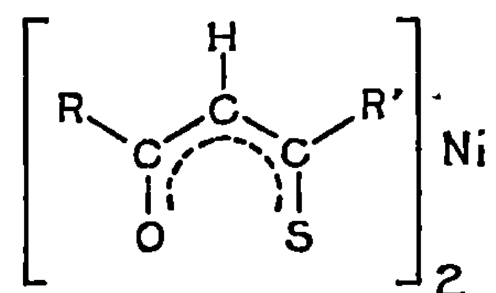
(*Laboratoire de Chimie physique,*
Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine,
Centre de Recherches de Pau,
avenue du Président-Pierre-Angol,
64-*Pau, Pyrénées-Atlantiques.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Stéréochimie en chimie minérale. Spectres électroniques des complexes plans du nickel II avec des thiocarbonamides β-cétoniques.* Note (*) de MM. **Gérard Dorange** et **Jacques-E. Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont synthétisé quelques nouveaux complexes du nickel II, avec des thiocarbonamides β-cétoniques. Les spectres électroniques permettent de conclure à un environnement plan du métal. Les coordinats peuvent être situés entre le diéthyldithiophosphate et le diéthyldithiocarbamate dans la série spectrochimique.

Dans un travail récent (¹), nous avons préparé et étudié les complexes plans du nickel II et de quelques dithioesters β-cétoniques. R. Gompper et H. Schaeffer (²), ayant signalé que les amines du type morpholine réagissent sur les dithioesters β-cétoniques pour donner des thiocarbonamides β-cétoniques, il nous a paru intéressant de préparer les complexes du nickel II de ces coordinats, afin de déterminer l'entourage du métal à l'aide des mesures magnétiques et des spectres électroniques, et de comparer ainsi le comportement des composés obtenus à celui des chélates de nickel II des monothio β-dicétones, qui ont été intensément étudiés durant ces cinq dernières années.

Les résultats de l'analyse centésimale et ceux de la mesure des masses moléculaires effectuée par cryoscopie, sont en accord avec la formule



où R désigne un groupement benzénique ou thiophénique et R' le radical morpholine ou pipéridine.

Les mesures conductimétriques effectuées dans le nitrobenzène mettent en évidence une faible conductivité (Λ de l'ordre de 0,3 à 0,6 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ pour une concentration 10^{-3} M), permettant de leur attribuer une structure moléculaire en solution.

Deux possibilités nous sont alors offertes pour l'entourage du métal : plan-carré si les complexes obtenus sont diamagnétiques, tétraédrique s'il existe deux électrons célibataires dans les niveaux *d*.

Les mesures magnétiques effectuées à 293°K, montrent que les complexes obtenus sont diamagnétiques, et permettent d'envisager l'existence d'un entourage plan du métal.

Deux cas sont alors possibles suivant la position *cis* ou *trans* des oxygènes et des soufres par rapport au métal. En fait, dans les deux cas, la différence de longueur des liaisons Ni—O et Ni—S doit conduire à une faible symétrie.

Les spectres électroniques enregistrés à partir de solutions dans le chloroforme, sur un appareil « Beckman » DK 2 A, pour des concentrations variant de 10^{-3} M à 10^{-6} M suivant les domaines de fréquence, mettent en évidence cinq bandes principales, qui présentent parfois un épaulement (tableau).

TABLEAU.

Spectres électroniques des complexes du nickel II des thiocarbonamides β-cétoniques.

Composé.	R.	R'.	$d \leftarrow d$.	$\pi \leftarrow \pi$.	$a'' \leftarrow a''$.		$\pi^* \leftarrow \pi$, $d \leftarrow \pi$.
(I)...		—N O	15 455	25 944	31 496	36 036	38 986
(II)..		—N	15 503 18 450 (*)	25 964 —	31 496 —	36 399 —	38 965 —
(III).	S	—N O	15 455 —	25 062 22 779 (*)	29 498 —	36 498 —	— —
(IV).	S	—N	15 505 —	24 038 20 986 (*)	31 104 27 586 (*)	34 965 —	— —
ε (ordre de grandeur).........			60-100	6 000 à 9 000	42 000 à 40 000		33 000

(*) Épaulement.
ε, coefficient d'extinction moléculaire.
nombres d'onde en cm^{-1}.

Si nous tenons compte des attributions de F. A. Cotton et J. J. Wise [3] pour les complexes des β-dicétones, de celles de S. H. H. Chaston et coll. [4] et A. Ouchi et coll. [[5], [6]] pour les chélates de nickel des monothio β-dicétones, nous pouvons admettre que la bande située vers 15 000-15 500 cm^{-1}, de faible intensité, est due à une transition de type $d \leftarrow d$. Nous devons noter que dans le cas d'un entourage plan du nickel, quatre transitions de ce type sont théoriquement permises [3], seule l'utilisation d'une lumière polarisée et d'un monocristal permet de les obtenir. Dans ces conditions, le pic observé sur le spectre correspondrait à l'enveloppe de trois de ces bandes, l'épaulement apparaissant vers 18 450 cm^{-1} dans le composé (II), étant provoqué par la quatrième, que la forte intensité des bandes voisines ne permet pas de mettre en évidence pour (I), (III) et (IV).

La bande située vers 24 000-25 000 cm^{-1}, d'intensité moyenne, et présentant un épaulement pour les complexes (III) et (IV), s'apparente par sa position et son intensité à celle mise en évidence dans le même domaine pour les chélates de nickel des monothio β-dicétones [(4), (5), (6)] et attribuée à une transition de type $\pi \leftarrow \pi$.

Les pics apparaissant entre 29 000 et 36 000 cm^{-1}, de très forte intensité, correspondraient à ceux existant dans la même région pour les complexes voisins de symétrie D_{2h} et dus dans ce cas à des transitions $a_u \leftarrow b_{2g}$ et $b_{3g} \leftarrow b_{1u}$. En tenant compte des corrélations (7) et d'une symétrie C_s, ces bandes peuvent être assimilées à des transitions $a'' \leftarrow a''$.

Enfin, le pic situé entre 38 000 et 39 000 cm^{-1} dans les complexes (I) et (II), pourrait s'interpréter par une transition $d \leftarrow \pi$ ou $\pi^* \leftarrow \pi$.

En tenant compte des travaux de C. K. Jørgensen (8) qui a classé dans la série spectrochimique certains coordinats contenant un ou deux atomes de soufre, nous pouvons placer les thiocarbonamides β-cétoniques entre le diéthyldithiophosphate et le diéthyldithiocarbamate, domaine dans lequel S. H. H. Chaston et coll. (4) situent les esters β-thiocétoniques et certaines monothio β-dicétones fortement conjuguées.

Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence un environnement plan du nickel dans les complexes de quelques thiocarbonamides β-cétoniques, ces coordinats paraissent avoir un comportement voisin de celui des monothio β-dicétones et des esters β-thiocétoniques, en particulier la présence d'une transition $d \leftarrow d$ entre 15100 et 15 500 cm^{-1} permet de les placer dans le même domaine de la série spectrochimique.

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) G. Dorange, R. Kergoat et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1969, p. 3235.
(2) R. Gompper et H. Schaeffer, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 591.
(3) F. A. Cotton et J. J. Wise, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 917.
(4) S. H. H. Chaston, S. E. Livingstone et T. N. Lockyer, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 1401.
(5) A. Ouchi, M. Hyodo et Y. Takahashi, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 40, 1967, p. 2819.
(6) A. Ouchi, M. Nakatani et Y. Takahashi, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 41, 1968, p. 2044.
(7) F. A. Cotton, *Application de la théorie des groupes à la Chimie*, Dunod, Paris, 1968.
(8) C. K. Jørgensen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 1571.

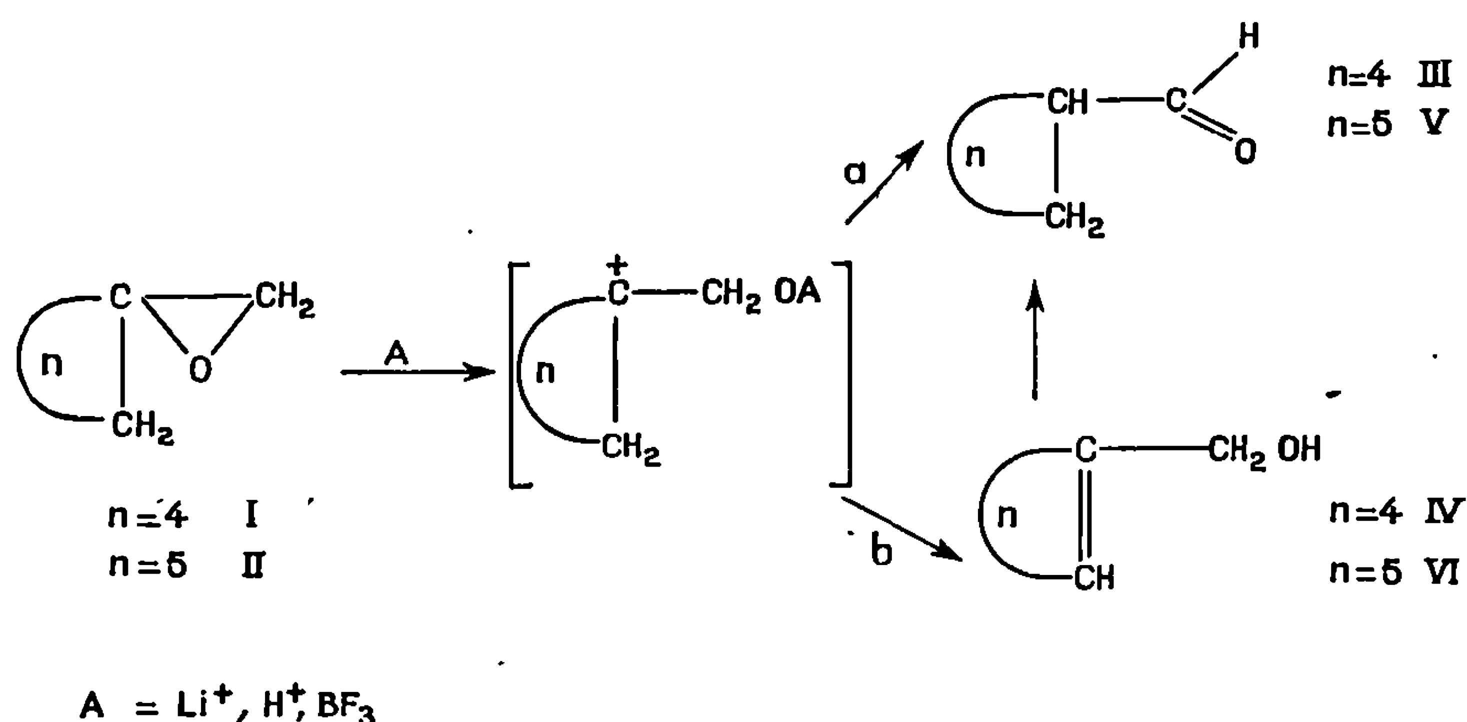
(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences de Brest,
avenue Le Gorgeu,
29-*Brest, Finistère.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation des oxydes de méthylène cyclohexane et cycloheptane par l'éthérate de trifluorure de bore et par le perchlorate de lithium en aldéhyde et alcool allylique correspondants.* Note (*) de

Mme ÉLIANE JAMIN-CHANGEART, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'isomérisation des oxydes de méthylène cyclohexane et cycloheptane par l'éthérate de BF_3 et par $LiClO_4$ se fait selon deux voies compétitives conduisant à l'aldéhyde et à l'alcool allylique correspondants. Les pourcentages relatifs des produits formés dépendent de l'époxyde envisagé et des conditions opératoires.

Le problème posé au cours d'un travail antérieur par le mécanisme d'oxydation des époxydes par le diméthylsulfoxyde (DMSO)([1]) a conduit à examiner le comportement des oxydes de méthylène cyclohexane I et cycloheptane II dans le DMSO en présence d'éthérate de BF_3 d'une part et de $LiClO_4$ d'autre part.



Contrairement aux résultats obtenus avec les époxydes aliphatiques qui s'oxydent dans les mêmes conditions en α-cétols, I et II ne donnent pas lieu à la réaction d'oxydation mais conduisent uniquement à des produits d'isomérisation.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du mélange réactionnel obtenu à partir de I a montré la présence à côté de l'aldéhyde III, de l'alcool allylique IV. A notre connaissance, la formation de ce dernier en quantité appréciable n'a jamais été signalée dans les nombreuses études consacrées à l'isomérisation des époxydes juxtacycliques du type I et II [([2]) à ([6])], l'aldéhyde étant dans la plupart des cas le produit unique de l'isomérisation.

Ce résultat pose la question de savoir si la formation de IV précède celle de l'aldéhyde III thermodynamiquement plus stable, ou si les deux réactions d'isomérisation *a* et *b* sont concurrentes; il nous a amenée en outre à

déterminer l'influence des conditions réactionnelles sur la proportion relative des produits formés. Nous avons donc étudié d'une manière plus systématique l'isomérisation de I et II dans différentes conditions (catalyseur, solvant, temps de contact, température). Nous avons aussi examiné

TABLEAU I.

Isomérisation par l'éthérate de BF_3.

Époxyde.	Rapport molaire $\frac{BF_3}{\text{époxyde}}$.	Solvant.	T (°C).	Temps.	% des produits d'isomérisation. III.	IV.
I	0,6	$(C_2H_5)_2O$	20	15 mn	40	60
	0,4	»	20	15	40	60
	0,1	»	20	15	40	60
	0,1	DMSO	80	8 h	40	60
II	0,5	$(C_2H_5)_2O$	20	15 mn	100	0
	0,3	»	20	15	100	0
	0,1	»	20	15	75	25

séparément le comportement des alcools allyliques IV et VI et des aldéhydes III et V dans les conditions d'isomérisation des époxydes correspondants.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux I et II; les analyses chromatographiques sont effectuées à ± 0,5 %.

TABLEAU II.

Isomérisation par $LiClO_4$ *dans le DMSO à 90°.*

Époxyde.	Rapport molaire $\frac{LiClO_4}{\text{époxyde}}$.	Temps.	% relatif des produits d'isomérisation.		
I	1,1	8 h	33,5 (III)	64 (IV)	2,5 (VII)
II	1,1	8 h	37 (V)	47 (VI)	16 (VIII)

Les époxydes étudiés ont été préparés d'après la méthode de Corey ([4]) légèrement modifiée en diminuant la durée de la réaction (ramenée à 15 mn pour I et 3 h pour II). En effet, il a été constaté que les époxydes sont instables dans le milieu réactionnel, notamment dans le cas de I, et de ce fait le rendement est abaissé quand on prolonge inutilement le temps de réaction.

Nous avons montré que la composition du mélange III, IV, indiquée dans le tableau I traduit la composition du produit cinétique et non thermodynamique. En effet, nous avons constaté, d'une part que la transformation d'alcool en aldéhyde est beaucoup plus lente que la réaction d'isomérisation de l'époxyde (5 % de IV est isomérisé en III en 15 mn et 10 % en 1 h) et d'autre part que l'alcool est beaucoup moins stable que l'aldéhyde, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre : sa transformation en aldéhyde en présence d'acide sulfurique est totale et se fait en quelques minutes.

On peut donc conclure que l'isomérisation de I par l'éthérate de BF_3 se fait selon deux voies compétitives, l'une conduisant à III et l'autre à IV, la formation de IV étant la plus rapide.

Quant aux résultats obtenus avec II, ils ne permettent pas de tirer des conclusions aussi précises sur le mode d'isomérisation. En effet, la composition du produit réactionnel varie avec la concentration en catalyseur, cette variation étant due, au moins en partie, à l'isomérisation rapide de VI en V en présence d'éthérate de BF_3 (50 % en 15 mn). Il n'est donc pas exclu que dans ce cas la formation de V résulte non pas d'une isomérisation directe de l'époxyde mais de celle de l'alcool allylique qui se transformerait en aldéhyde ([7]).

En ce qui concerne l'isomérisation de I et II par $LiClO_4$, les résultats obtenus sont moins nets qu'avec l'éthérate de BF_3. Dans les produits d'isomérisation on constate, à côté de l'aldéhyde et de l'alcool allylique, la présence de cétone résultant d'une extension de cycle (cycloheptanone VII dans le cas de I et cyclooctanone VIII dans celui de II). La réaction est moins rapide (si en 8 h, I est totalement isomérisé; après 14 heures, 25 % de II n'a pas réagi) et de ce fait, les produits d'isomérisation de l'époxyde ont le temps de se transformer ultérieurement : nous avons en effet constaté que dans les conditions expérimentales, 10 % d'alcool allylique IV s'isomérisent en III et 5 % en VII. Cette constatation rend plus difficile l'interprétation du mécanisme d'isomérisation de I et II par $LiClO_4$.

En résumé, nous pensons avec d'autres auteurs que l'isomérisation d'époxydes juxtacycliques du type I et II par l'éthérate de BF_3([6]) ou $LiClO_4$([8]) se fait par l'intermédiaire d'un carbocation susceptible de se transposer dans les conditions envisagées selon deux mécanismes compétitifs :

— l'un donnant l'aldéhyde par migration d'ion hydrure (*a*);

— l'autre conduisant à l'alcool allylique par élimination d'un hydrogène du cycle (*b*).

(*) Séance du 6 avril 1970.

([1]) E. Brousse et D. Lefort, *Comptes rendus*, 261, série C, 1965, p. 1990.

([2]) M. Tiffeneau, P. Weill et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 54.

([3]) M. Mousseron et R. Granger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 462.

([4]) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1353.

([5]) A. C. Cope et P. E. Burton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5439.

([6]) B. N. Blackett, J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, B. L. J. Jackson et C. N. Muir, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 1479.

([7]) En opérant avec 10 % de mole de BF_3 par rapport à II, on obtient à côté de l'aldéhyde V, au lieu de l'alcool allylique VI, un produit que nous pensons être un hémiacétal.

([8]) B. Rickborn et R. M. Gerkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5439.

(*Groupe de Recherches n° 12, C. N. R. S.,*
2 à 8, *rue Henri-Dunant,*
94-*Thiais, Val-de-Marne*

E. J.-C. : *Résidence St-Michel* 44-1,
91-*St-Michel-sur-Orge,*
Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur des céto-3 Δ_4-stéroïdes portant un groupe carboxy ou méthoxycarbonyl en positions 4 ou 2α.* Note (*) de MM. SYLVESTRE JULIA et CHANH HUYNH, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les anions 3.5-diénolates stéroïdes sont transformés par l'anhydride carbonique en sels des céto-3 carboxy-4 Δ_4-stéroïdes.

Les céto-3 Δ_4-stéroïdes et le carbonate de méthylméthoxymagnésium conduisent à des carboxy-2 α céto-3 Δ_4-stéroïdes.

Les acides et les esters méthyliques correspondants ont été préparés dans trois séries : celles du cholestane, du céto-20 prégnane et de l'hydroxy-17 β androstane.

Dans une Communication précédente ([1]) il a été indiqué qu'une solution de 3.5-diénolate stéroïde, traitée par certains réactifs électrophiles, pouvait conduire à des céto-3 $\Delta_{4\ \text{ou}\ 5}$-stéroïdes portant en position 4 un carbone fonctionnel, tel que les groupes diméthylaminométhylène, nitrile et hydroxyméthylène.

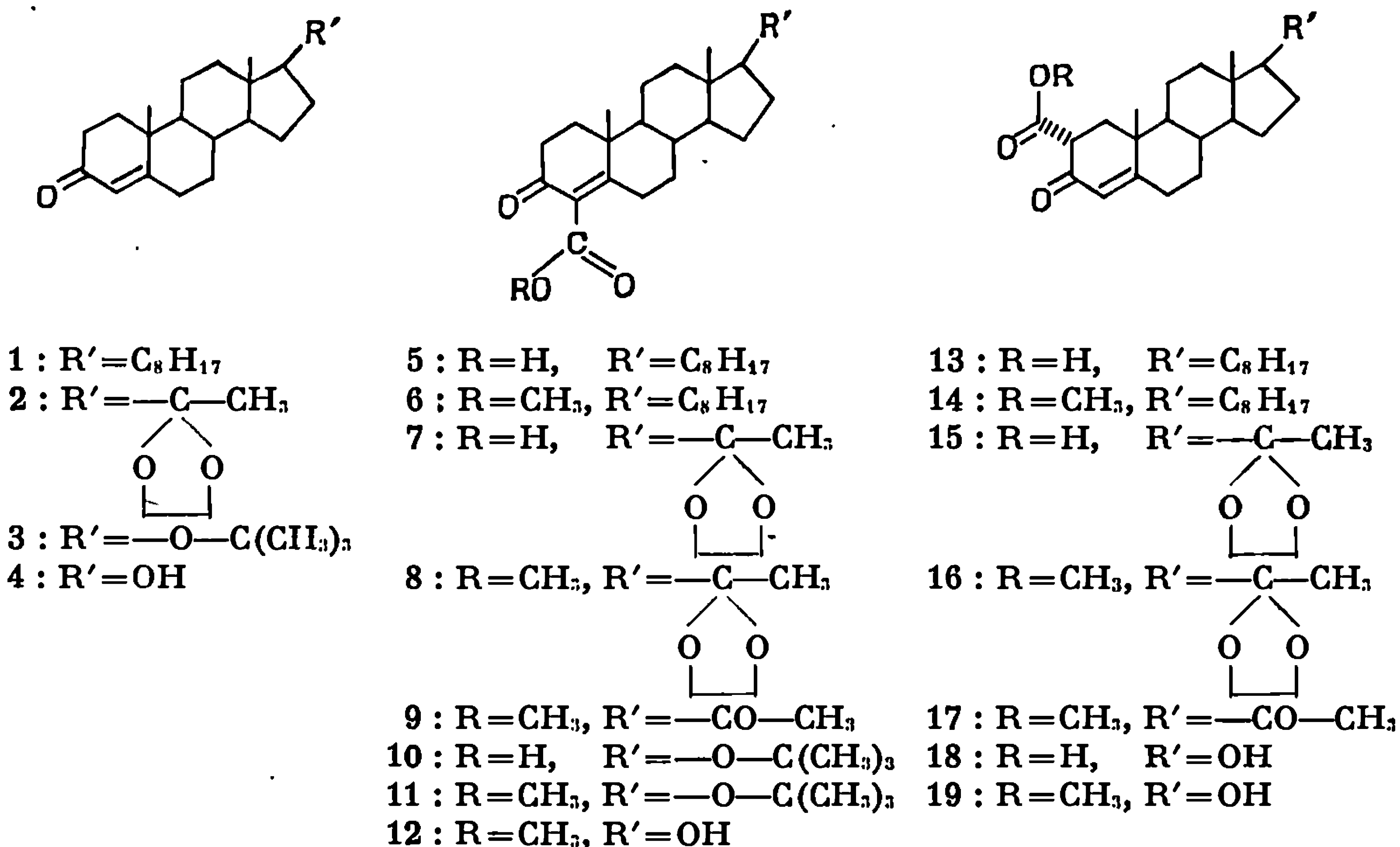
Parmi les autres réactifs électrophiles qui restaient à étudier, figure l'anhydride carbonique dont les réactions avec les énolates de céto-3 Δ_4-stéroïdes étaient encore peu connues. Wenkert et Jackson ([2]), après action du triphényl-méthyl-sodium sur une hydrophénanthrone, carbonatation puis estérification, avaient obtenu un mélange des méthoxycarbonyl-α et α′ cétones. Une autre publication plus récente ([3]) a porté sur la carbonatation en 4 d'énolates sodiques de la bisméthylènedioxy-17.20.20.21 prégnadiène-1.4 one-3.

Nous avons commencé en série cholestanique, parce que les dérivés du carboxy-4 cholestane qui ne sont maintenant connus qu'en nombre assez limité, présentent un certain intérêt comme intermédiaires possibles de la transformation biochimique des triterpènes en stérols ([4]).

Une solution de 3.5-diénolate, préparée à partir de Δ_4-cholesténone **1** et de tertiobutylate de potassium dans le tétrahydrofuranne, a été traitée par de l'anhydride carbonique gazeux pendant 16 h. Cela a donné 24 % ([5]) de carboxy-4 Δ_4-cholesténone-3 **5**, dont l'ester méthylique **6** est identique à un échantillon préparé par une autre voie plus longue ([6]). Par ailleurs, le même céto-ester **6** avait aussi été obtenu ([7]) en mélange avec l'isomère **14**, par une réaction de Réformatsky du bromacétate d'éthyle sur le séco-3.5 céto-5 cholestan 3-oate de méthyle.

Nous avons poursuivi les études de carbonatation dans les autres séries, parce que les nouveaux dérivés du prégnane et de l'androstane pouvaient avoir un intérêt pharmacologique. En opérant de la même manière que ci-dessus à partir du monodioxolanne en 20 de la progestérone **2** ([1]), nous avons obtenu 22 % ([5]) de céto-acide-dioxolanne **7**. Le groupe dioxolanne du céto-ester correspondant **8** est ensuite hydrolysé pour donner la méthoxy-carbonyl-4 progestérone **9**.

L'éther *t*-butylique de la testostérone ([8]) donne 21 % ([5]) de céto-acide 10. Le groupe éther tertiobutylique du céto-ester correspondant 11 est coupé par l'acide trifluoroacétique pour conduire à la méthoxy-carbonyl-4 testostérone 12.



Depuis les travaux de M. Stiles ([9]), le carbonate de méthylméthoxy-magnésium (C. M. M. par la suite) est connu pour être un réactif efficace pour carboxyler les méthylènes actifs des cétones. La Δ_4-cholesténone-3 1 traitée par une solution de C. M. M. dans le diméthylformamide a donné 77 % de céto-acide 13. Celui-ci et son ester méthylique présentent les mêmes constantes physiques que celles décrites par des auteurs canadiens ([7]) pour des échantillons obtenus par une autre voie.

Le céto-dioxolanne 2 conduit ainsi à 55 % de céto-acide 15; le groupe dioxolanne du céto-ester correspondant 16 est hydrolysé pour donner la méthoxycarbonyl-2α progestérone 17. Finalement, la testostérone 4 traitée par une solution de C. M. M. dans le diméthylformamide, a donné 52 % de carboxy-2α testostérone 18 ([10]). L'ester méthylique correspondant 19 a un point de fusion très voisin de celui décrit dans la littérature pour un échantillon obtenu par une autre voie ([11]).

A titre indicatif, on donne ci-dessous les caractéristiques des produits obtenus.

5, $C_{28}H_{44}O_3$, $F_{déc}$ 122°, $[\alpha]_D + 97°$; λ_{max}^{EtOH} 247 nm ($\varepsilon = 12\,400$); infra-rouge (I. R.) ([12]) : 1730, 1670 et 1619 cm^{-1}; R. M. N. ([13]) : 0,72 ($C^{18}H_3$, s); 1,27 ($C^{19}H_3$, s).

6, $C_{29}H_{46}O_3$, F 152° [([6]), ([7])]; R. M. N. ([13]) : 0,72 ($C^{18}H_3$, s); 1,23 ($C^{19}H_3$, s) et 3,8 (CH_3O, s).

7, $C_{24}H_{34}O_5$, $F_{déc}$ 150°, $[\alpha]_D + 104°$; λ_{max}^{EtOH} 245 nm (ε = 11000); I. R. [12] : 1730, 1660 et 1615 cm^{-1}.

8, $C_{25}H_{36}O_5$, F 197°, $[\alpha]_D + 95°$; λ_{max}^{EtOH} 244 nm (ε = 14 000); I. R. [12] : 1735, 1675 et 1618 cm^{-1}; R. M. N. [13] : 0,81; 1,23; 1,29 et 3,8 (CH_3, 4 s); 3,94 (4H, m).

9, $C_{23}H_{32}O_4$, F 155°, $[\alpha]_D + 174°$; λ_{max}^{EtOH} 243,5 nm (ε = 13150); I. R. [12] : 1730, 1700, 1670 et 1615 cm^{-1}; R. M. N. [13] : 0,67 ($C^{18}H_3$, s); 1,23 ($C^{19}H_3$, s); 2,1 (CH_3CO, s); 3,79 (CH_3O, s).

10, $C_{24}H_{38}O_4$, $F_{déc}$ 133°, $[\alpha]_D + 107°$; λ_{max}^{EtOH} 245 nm (ε = 10 700); I. R. [12] : 1730, 1670 et 1611 cm^{-1}.

11, $C_{25}H_{38}O_4$, F 180°, $[\alpha]_D + 98°$; λ_{max}^{EtOH} 243 nm (ε = 16100); I. R. [12] : 1725, 1676 et 1612 cm^{-1}; R. M. N. [13] : 0,76 ($C^{18}H_3$, s); 1,23 ($C^{19}H_3$, s); 1,13 ($3CH_3$, s); 3,8 (CH_3O, s).

12, $C_{21}H_{30}O_4$, F 195°, $[\alpha]_D + 104°$; λ_{max}^{EtOH} 243,5 nm (ε = 14 500); I. R. [12] : 3 500, 1726, 1663 et 1612 cm^{-1}; R. M. N. [13] : 0,79 ($C^{18}H_3$, s); 1,25 ($C^{19}H_3$, s); 3,79 (CH_3O, s).

13, $C_{28}H_{44}O_3$, $F_{déc}$ 125°, $[\alpha]_D^{MeOH} + 90°$; λ_{max}^{EtOH} 241,5 nm (ε = 16 800); I. R. [12] : 1673, 1655 et 1600.

14, $C_{20}H_{40}O_3$, F 98°, $[\alpha]_D + 76°$; λ_{max}^{EtOH} 242 nm (ε = 14 300); I. R. [12] : 1736, 1670 et 1620 cm^{-1}; R. M. N. [13] : 0,71 ($C^{18}H_3$, s); 1,2 ($C^{19}H_3$, s); 3,77 (CH_3O, s); 3,47 (C^2H, q, J = 7 et 12); 5,75 (C^4H, pic).

15, $C_{24}H_{34}O_5$, F 177°, $[\alpha]_D^{MeOH} + 120°$; λ_{max}^{EtOH} 241 nm (ε = 18 300); I. R. [12] : 1702, 1670 et 1600 cm^{-1}.

16, $C_{25}H_{30}O_5$, F 181°, $[\alpha]_D + 125°$; λ_{max}^{EtOH} 243 nm (ε = 16 200); I. R. [12] : 1740, 1670 et 1612 cm^{-1}; R. M. N. [13] : 0,8 ($C^{18}H_3$, s); 1,2 et 1,6 ($2CH_3$, 2s); 3,77 (CH_3O, s); 3,47 (C^2H, q, J = 7 et 12); 3,92 (4H, m) et 5,75 (C^4H, pic).

17, $C_{23}H_{32}O_4$, F 167°, $[\alpha]_D + 105°$; λ_{max}^{EtOH} 242 nm (ε = 19 900); I. R. [12] : 1725, 1700, 1665 et 1615 cm^{-1}; R. M. N. [13] : 0,67 ($C^{18}H_3$, s); 1,22 ($C^{19}H_3$, s); 2,12 (CH_3CO, s); 3,78 (CH_3O, s); 3,48 (C^2H, q, J = 7 et 12); 5,76 (C^4H, pic).

18, $C_{20}H_{28}O_4$, $F_{déc}$ 132°, $[\alpha]_D^{MeOH} + 124°$; λ_{max}^{EtOH} 240,5 nm (ε = 24 200); I. R. [12] : 3 400, 1712, 1670 et 1614 cm^{-1}.

19, $C_{21}H_{30}O_4$, F 162°, $[\alpha]_D + 138°$; λ_{max}^{EtOH} 242 nm (ε = 18 600); I. R. [12] : 3 520, 1730, 1665 et 1612 cm^{-1}; R. M. N. [13] : 0,79 ($C^{18}H_3$, s); 1,23 ($C^{19}H_3$, s); 3,79 (CH_3O, s); 3,48 (C^2H, q, J = 7 et 12); 5,78 (C^4H, pic).

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) C. Huynh et S. Julia, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 5271.
(2) E. Wenkert et B. G. Jackson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5601.
(3) M. Tanabe et D. F. Crowe, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1498.
(4) K. B. Sharpless, T. E. Snyder, T. A. Spencer, K. K. Maheshwari, G. Guhn et R. B. Clayton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6874.

([5]) Ce rendement est celui de nos premiers essais; il doit être possible de l'améliorer.

([6]) S. JULIA et C. MOUTONNIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3211.

([7]) R. D. H. HEARD, G. A. BALLA, J. R. JAMIESON et P. ZIEGLER, *Canad. J. Chem.*, 36, 1958, p. 1260.

([8]) H. C. BEYERMAN et G. J. HEISZWOLF, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 203.

([9]) M. STILES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2598; H. FINKBEINER et M. STILES, *Ibid.*, 85, 1963, p. 616; *voir* par exemple : A. PAVIA et F. WINTERNITZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3104 pour la carboxylation de la 5 α-cholestanone-3; L. CROMBIE, P. HEMESLEY et G. PATTENDEN, *J. Chem. Soc.* (C), 1969, p. 1016 pour la synthèse de cétols dans la série des pyréthrines.

([10]) Déjà obtenue par le même procédé : American Cyanamid Co, Brevet Anglais, 1963, n° 933.868; *Chem. Abstr.*, 60, 1964, p. 3061.

([11]) P. DE RUGGIERI, C. GANDOLFI et U. GUZZI, Ormonoterapia Richter S.p.A., Brevet États-Unis, 1967, n° 3.305.545; *Chem. Abstr.*, 68, 1968, p. 2918.

([12]) Les spectres infrarouges sont déterminés en pastilles de KBr.

([13]) Les spectres de R.M.N. sont déterminés en solution dans le chloroforme deutérié avec un appareil « Varian » A 60; s : singulet, q : quadruplet, m : multiplet; les déplacements chimiques sont exprimés en δ (10^{-6}).

(Équipe de Recherche du C.N.R.S.,
Laboratoire de Synthèse
de Produits naturels de l'E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Désalcoylation par l'acide bromhydrique des amino-4 quinaldines tertiaires.* Note (*) de MM. **Jean Renault**, **Jean Berlot** et **Christian Feller**, présentée par M. Henri Normant.

A l'exception de la N-méthyl N-phénylamino-4 quinaldine, les amino-4 quinaldines tertiaires sont désalcoylées en amines secondaires hétérocycliques par ébullition avec HBr 5 N. Les amino-2 ou 5 quinoléines, les α et β-naphtylamines tertiaires restent inaltérées, sauf si elles portent des radicaux benzyles mais alors la débenzylation n'est que partielle. On interprète ce phénomène.

La désalcoylation des amines tertiaires en amines secondaires nécessite l'emploi de composés halogénés possédant en α une insaturation comme le bromure de cyanogène proposé par von Braun ([1]). L'acide bromhydrique sec est utilisable à une température élevée de l'ordre de 150° ([2]).

Ayant constaté que le chauffage de la dibenzylamino-4 quinaldine en milieu bromhydrique libérait du bromure de benzyle avec formation de benzylamino-4 quinaldine, nous avons étudié la désalcoylation des amino-4 quinaldines tertiaires et des molécules voisines, ce qui nous a permis d'expliquer cette anomalie.

Les amino-4 quinaldines tertiaires à radicaux alcoylés saturés (CH_3, C_3H_7-*n*) ou insaturés (allyle) ou aralcoylés ($C_6H_5(CH_2)_n$ avec $n = 1$ ou 3), à l'exception de la N-méthyl N-phénylamino-4 quinaldine, sont désalcoylées par chauffage à reflux pendant 3 h en solution bromhydrique 5 N avec formation d'une amino-4 quinaldine secondaire et d'un carbure halogéné.

Lorsque l'amine possède deux radicaux alcoylés saturés de longueurs différentes, le radical le plus court s'élimine préférentiellement : ainsi la N-méthyl N-propylamino-4 quinaldine fournit environ un tiers de méthylamino-4 quinaldine et deux tiers de propylamino-4 quinaldine ([3]). Ce fait est à rapprocher de ce qui a été constaté par von Braun ([1]).

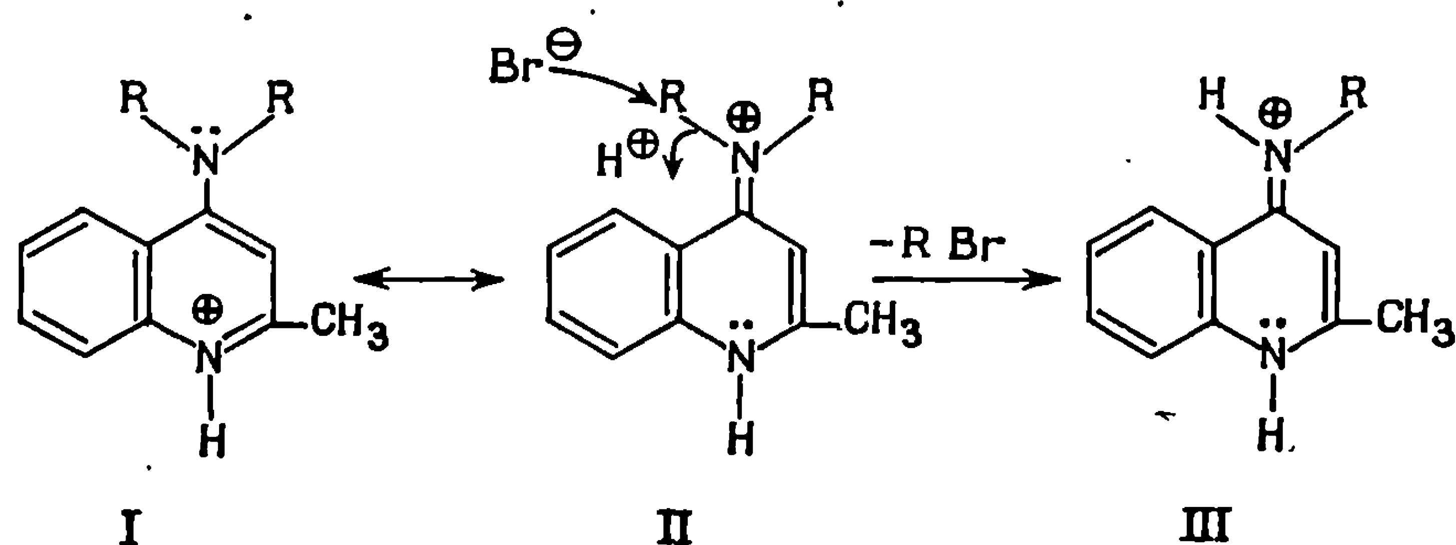
La désalcoylation devient sélective lorsque l'amino-4 quinaldine est substituée à la fois par un radical alcoylé saturé (CH_3) ou aralcoylé ($C_6H_5(CH_2)_n$ avec $n = 2$ ou 3) ou même aromatique (C_6H_5) et par un radical allyle ou benzyle. Ce dernier est alors seul éliminé sous forme de bromure. Notons ici encore l'analogie avec la réaction de von Braun ([3]). La présence de ces radicaux βγ insaturés facilite la désalcoylation puisqu'elle a lieu en solution bromhydrique 2,5 N. Cependant, lorsque les groupements allyle et benzyle sont simultanément présents, la désalcoylation n'est plus sélective.

Cette réaction permet d'obtenir facilement les amines secondaires dérivées de l'amino-4 quinaldine puisque, comme nous l'avons indiqué ([4]), l'alcoylation de cette amine primaire dans NH_3 en présence de $LiNH_2$ conduit parfois exclusivement à l'amine tertiaire et non à l'amine secondaire attendue.

La monodésalcoylation totale par HBr 5 N est caractéristique des amines tertiaires en γ de la quinoléine car les diméthylamino-2 ou 5 quinoléines ne sont pas déméthylées. Il en est de même de la diméthylamino-4 pyridine, des diméthylamino-1 ou 2 naphtalènes.

Toutefois la présence de radicaux benzylés sur un atome d'azote d'une amine tertiaire aromatique ou hétérocyclique la rend sensible à la désalcoylation, mais elle n'est que partielle (environ 50 %) dans les conditions indiquées : les dibenzylamino-1 ou 2 naphtalènes, la dibenzylamino-3 quinoléine sont débenzylées en partie en amines secondaire et primaire; la dibenzylamino-2 quinoléine fournit uniquement la benzylamino-2 quinoléine.

Interprétation : Influence du noyau fixé sur l'atome d'azote. — L'amino-4 quinaldine et ses dérivés secondaires et tertiaires forment des monobromhydrates. On sait que le proton se fixe sur l'atome d'azote intranucléaire ([8]) en donnant le cation I qui, en raison de l'effet + M exercé par l'atome d'azote en γ, est en résonance avec II :



L'effet — I exercé par l'atome d'azote extranucléaire de II appauvrit la densité électronique de l'atome de carbone voisin, ce qui permet l'attaque nucléophile par $Br^{\ominus}$. Un transfert électronique concerté conduit alors au carbure halogéné RBr et au sel d'amine secondaire III. Ce transfert d'électrons n'est possible qu'en série amino-4 quinoléique en raison de l'encombrement stérique exercé par l'atome d'hydrogène en 5 sur le groupement diméthylamine qui subit alors une torsion autour de l'axe N—C (4) plus importante que celle du radical méthylamine. Ceci entraîne pour la diméthylamino-4 quinaldine une diminution notable mais non totale ([9]) de la résonance entre le doublet de l'atome d'azote en 4 de I et le noyau hétérocyclique. La désalcoylation de l'amine tertiaire en amine secondaire correspond alors à une augmentation de stabilisation de la molécule par résonance.

La diméthylamino-5 quinoléine dont le groupement amine tertiaire est comparable à celui de son isomère en 4 ne se désalcoyle pourtant pas. Contrairement à cette dernière, elle donne en effet un dibromhydrate, ce

qui permet la libre rotation de l'atome d'azote quaternaire en 5 autour de la liaison N—C (5). La présence dans le bromhydrate de diméthylamino-1 naphtalène d'un même type d'atome d'azote quaternaire rend également compte de son inertie bien que, ici encore, la torsion du groupement diméthylamine soit voisine de celle du même groupement des molécules précédentes.

INFLUENCE DE LA NATURE DE LA CHAÎNE ALCOYLÉE. — L'élimination préférentielle de la chaîne saturée la plus courte peut vraisemblablement être attribuée à un moindre encombrement de son atome de carbone situé en α par rapport à l'atome d'azote.

Un ou plusieurs radicaux allyles ou benzyles sur l'atome d'azote facilitent l'élimination du reste insaturé sous forme de bromure car à l'effet — I exercé par l'atome d'azote positif de II s'ajoute un effet — I dû au groupement insaturé. Celui-ci est inefficace si le groupement insaturé est plus éloigné de l'hétéroatome. Cet effet est alors suffisant, en dehors de toute considération d'encombrement stérique, pour expliquer la débenzylation partielle des dibenzylamino-2 ou 3 quinoléines et des dibenzylamino-1 et 2 naphtalènes. Cependant dans le cas où le sel de l'amine secondaire formée n'est pas stabilisé par résonance (cas des amines précédentes exception faite de la dibenzylamino-2 quinoléine qui se comporte comme son isomère en 4), la débenzylation se poursuit en partie jusqu'au stade amine primaire.

L'absence de désalcoylation pour la N-méthyl N-phénylamino-4 quinoléine est attribuée à sa stabilisation par le groupement phényle.

Un autre fait est en faveur de l'encombrement stérique de l'atome d'azote extranucléaire tertiaire : lorsqu'on oppose la diméthylamino-4 quinaldine à un excès d'iodure de méthyle, on obtient l'iodure de N-méthyl-diméthylamino-4 quinaldinium (F 308-309°) et non le sel quaternaire sur l'atome d'azote en γ alors que la diméthylamino-2 pyridine engendre l'iodure de triméthylpyridyl-2 ammonium ([7]).

(*) Séance du 6 avril 1970.

([1]) J. VON BRAUN, *Ber. deuts. Chem. Ges.*, 33, 1900, p. 1438.

([2]) R. A. CHAMBERS et D. E. PEARSON, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3144.

([3]) J. VON BRAUN et H. ENGEL, *Ann. Chem.*, 436, 1924, p. 299.

([4]) J. RENAULT et J. BERLOT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 358.

([5]) E. A. STECK et G. W. EWING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3397.

([6]) R. R. GOODALL et W. O. KERMACH, *J. Chem. Soc.*, , 1936, p. 1546.

([7]) A.E. TSCHITSCHIBABINE et R.A. KONOWALOWA, *Ber. deuts. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 2055.

([8]) Les pourcentages sont évalués par chromatographie sur couche mince d'alumine G « Merck » (solvant benzène-méthanol : 95-5).

([9]) L'hydrolyse à froid du chlorhydrate de la diméthylamino-9 acridine en acridone-9 ([6]) semble être due à une inhibition totale de la résonance excercée par les atomes d'hydrogène en 1 et 8.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté de Pharmacie
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du chlorure de chlorofumaryle avec le dichloro-1.1 éthylène en présence de chlorure d'aluminium.* Note (*) de Mme **Marcelle Levas**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèse de CCl_3—CH_2—CO—CH=CCl—COCl (I), CCl_2=CH—CO—CH=CCl—COCl *trans* (II) et CCl_2=CH—CO—CH=CCl—CO_2Me *trans* (III). Transposition de l'alcool dérivé de (III) en acide chloromuconique CO_2H—CH=CH—CH=CCl—CO_2H. Étude de l'isomérisation de (II) : l'isomère *cis* n'existe que sous forme cyclique et conduit par action du méthanol à un pseudo-ester, puis à l'ester (III) *cis*.

Dans le cadre de nos études sur les composés polyhalogénovinylés à fonctions complexes [1], nous avons étudié les produits de la condensation du chlorure de vinylidène avec le chlorure de chlorofumaryle, matière facilement accessible avec un bon rendement par action de PCl_5 sur l'acide tartrique [2].

Le but de ce travail était d'obtenir des dérivés susceptibles de servir de point de départ à de nouvelles synthèses et d'apporter une contribution à l'étude de la tautomérie anneau-chaîne des chlorures d'acide γ-cétoniques.

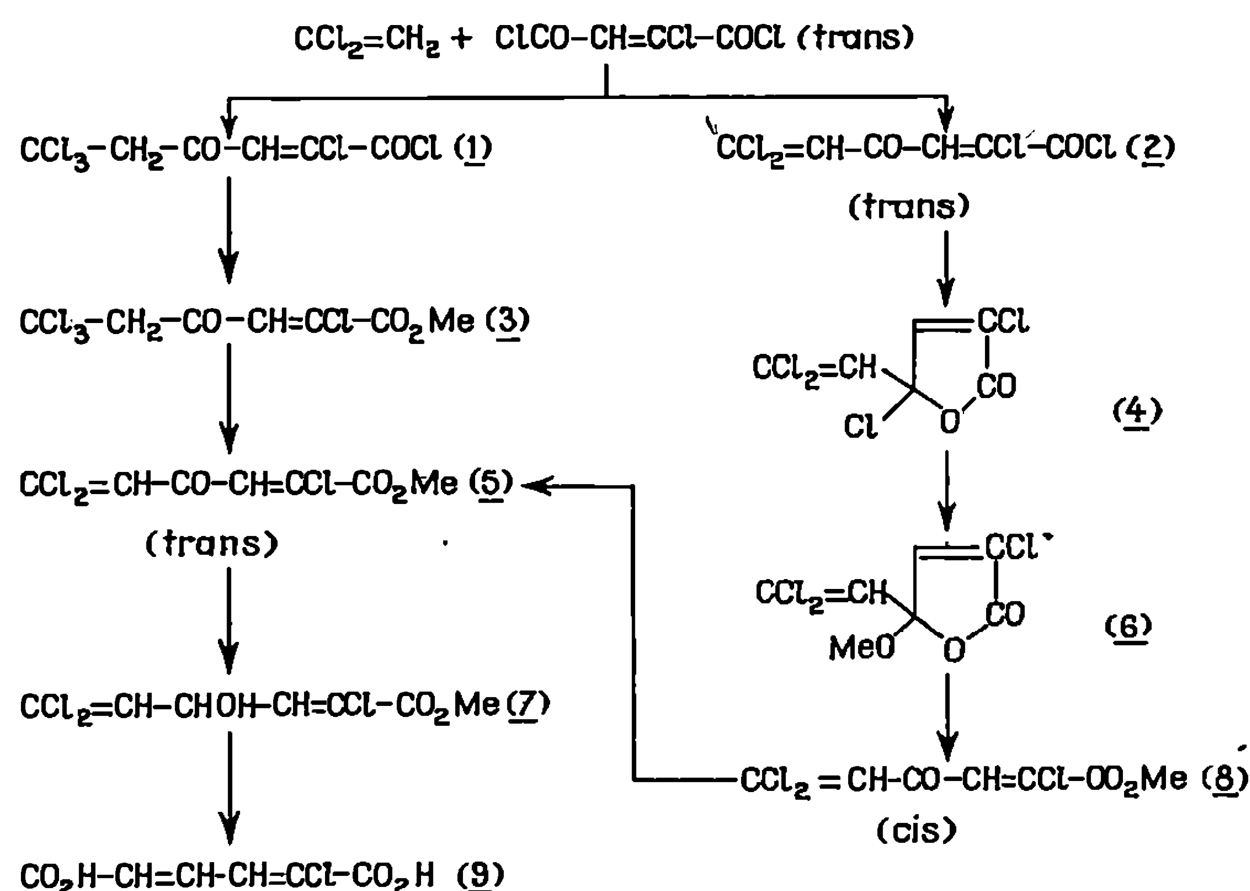
Le tableau I résume nos principaux résultats.

1. Condensation. — Une étude systématique des conditions opératoires nous a permis d'obtenir de façon prédominante le dérivé d'addition (1) : on additionne lentement et en maintenant la température entre — 2 et 0°, le chlorure d'acide (1 mole) puis le chlorure de vinylidène (1,2 mole) à une suspension de $AlCl_3$ (1 mole) dans CH_2Cl_2 (700 cm^3), puis abandonne l'ensemble pendant une journée à la température ordinaire; après hydrolyse par la glace, le mélange est décanté rapidement et distillé.

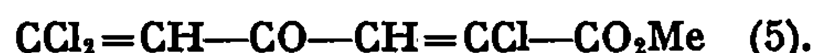
Nous avons utilisé pour notre étude la fraction $É_3$ 128-136° constituée par un mélange des chlorures d'acide (1) et (2) renfermant 10 à 20 % (déterminé par R. M. N.) de (2) selon les essais (Rdt 54 à 60 % par rapport au chlorure d'àcide mis en œuvre). Au cours de cette condensation, une partie (15 % environ) du chlorure de chlorofumaryle est isomérisé par $AlCl_3$ en la forme cyclique du chlorure de chloromaléyle [3] et ne participe pas à la réaction.

Le dérivé (1) est un liquide jaune, $É_3$ 130-131°, dont la structure a été confirmée par spectrographie infrarouge et de R. M. N. La position du chlore vinylique (qui peut *a priori* être en α ou en β de la fonction COCl) a été déterminée par l'étude R. M. N. de l'alcool (7).

TABLEAU I.



2. PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE L'ESTER



$$CCl_2{=}CH{-}CO{-}CH{=}CCl{-}CO_2Me \quad (5).$$

L'action du méthanol sur le chlorure (1) s'accompagne d'une déchlorhydratation partielle et l'on obtient un mélange des esters (3) et (5) en proportions variables selon la température et le temps de réaction. On observe par contre une cristallisation rapide de l'ester (5) à l'état pur, si l'on ajoute à la solution méthanolique refroidie à 0°, la quantité théorique (2 moles par mole) de NEt_3 : solide jaune, F (méthanol) 81-82°, Rdt 73 %; l'acide correspondant qui ne peut être préparé par saponification (déshalogénation), a été obtenu par ébullition pendant 6 à 7 h d'une solution hydroacétonique de (1) : solide blanc-crème, F (CCl_4) 80-82°, Rdt 50 à 60 %.

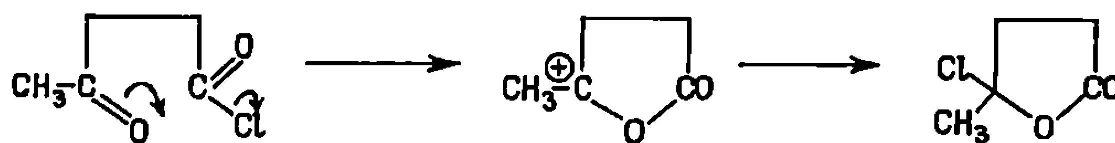
La réduction du céto-ester (5) par KBH_4 dans le méthanol mène normalement à l'alcool (7); la réduction par l'alcool isopropylique en présence d'isopropylate d'aluminium s'accompagne d'une alcoolyse de la fonction ester. Ces esters-alcools (structures vérifiées par R. M. N.) ne peuvent être distillés sans décomposition; leur dissolution dans H_2SO_4 concentré à 0° suivie d'une hydrolyse par la glace conduit au diacide diénique (9) dont la structure a été vérifiée par spectroscopie (système ABX) et hydrogénation (alliage de Raney + soude) en acide adipique. Cette intéressante réaction constitue une généralisation de la transposition en acide des alcools dérivés des polyhalogéno-divinylcétones [4]. L'acide chloro-2 muconique est un solide se sublimant au-dessus de 250° ($F_{inst.}$ avec décomposition vers 270°).

3. Étude de l'isomérisation du chlorure



$CCl_2=CH—CO—CH=CCl—COCl$.

On sait que le chlorure de lévulinyle se cyclise spontanément à température ordinaire à la différence des γ-dichlorures et des chlorures γ-esters dont la cyclisation nécessite l'intervention d'un acide de Lewis ([5]). Il en est de même pour certains chlorures d'acides β-acylacryliques ([6]).



Il était intéressant d'étudier de ce point de vue le chlorure γ-cétonique éthylénique conjugué (2) dont seule *a priori* la forme *cis* peut se cycliser : il convient particulièrement bien pour ce type d'étude, la cyclisation pouvant être suivie en R. M. N. par la variation des déplacements chimiques des deux seuls protons éthyléniques et en infrarouge par les déplacements simultanés des bandes C=O et de la bande forte $CCl_2=CH$.

L'action à 0° d'une quantité équimoléculaire de NEt_3 sur une solution dans CCl_4 du chlorure (1), mène au chlorure diénique de configuration *trans* (2) que le méthanol transforme en l'ester (5) normalement attendu. Ce chlorure, stable à température ordinaire, est partiellement décomposé par distillation : une étude R. M. N. a permis de préciser qu'il se transforme dès 90° en un mélange en proportions variables de trois composés renfermant chacun deux protons éthyléniques mais qu'il ne donne qu'un seul de ces composés lorsqu'on porte à l'ébullition sa solution dans CCl_4 (transformation totale au bout de 5 à 6 h). Il s'agit du tautomère cyclique (4) de l'isomère *cis* caractérisé en particulier par une seule bande C=O à 1818 cm^{-1} et une bande $CCl_2=CH$ *non conjugué* à 1619 cm^{-1}.

L'action du méthanol sur le composé (4) confirme sa structure : on obtient en effet, après 1 h 30 mn à température ordinaire, le pseudo-ester (6), $É_1$ 115-118° (avec décomposition partielle); un traitement prolongé (39 h à température ordinaire ou 5 h à l'ébullition) mène par contre à un mélange où prédomine l'ester acyclique *cis* (8) accompagné d'un peu d'ester *trans* (5); l'ébullition pendant 5 h d'une solution acétonique de ce mélange renfermant une trace d'iode provoque l'isomérisation totale de l'ester *cis* en ester *trans*.

4. Spectres des produits obtenus. — Solutions dans CCl_4; référence interne T. M. S.; les déplacements chimiques des protons éthyléniques des composés acycliques sont en bon accord avec les valeurs calculées à l'aide de la table de Pascual ([7]); la conjugaison entraîne fréquemment un dédoublement des bandes infrarouges des carbonyles.

TABLEAU II.

Composé.	Infrarouge : ν(cm⁻¹).		R. M. N. : δ.10⁻⁶.			
	C=O.	C=C.	CCl_2=CH.	CH=CCl.	CH_2.	CH_3.
1.........	1770–1722–1705	1589	–	7,78	4,12	–
2.........	1768–1680–1662	1580–1562	6,89	7,70	–	–
3.........	–	–	–	7,46	4,06	3,91
4.........	1818	1619	6,52	7,77	–	–
5.........	1746–1730–1690–1658	1562	6,87	7,40	–	3,91
5 *bis* ([a])...	1712–1658	1562	6,87	7,53	–	–
6.........	1795	1618	6,24	7,28	–	3,42
7.........	1742–1729	1630–1615	([b])	([b])	–	3,87
8.........	–	–	6,73 ([c])	6,73 ([c])	–	3,88

([a]) Acide CCl_2=CH—CO—CH=CCl—CO_2H.

([b]) Doublets 5,93–6,08 et 7,07–6,94; quadruplet centré à 5,45.

([c]) Les deux signaux sont pratiquement confondus dans CCl_4 (distance : 0,4 Hz); ils se séparent nettement dans la deutérioacétone (δ = 7,02 et 7,20).

(*) Séance du 6 avril 1970.

([1]) M. LEVAS, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 92.

([2]) PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 53, 1888, p. 695; R. B. WOODWARD et W. A. REED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1569.

([3]) K. AUWERS et M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 457.

([4]) F. POCHAT, A. LE COQ et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 135.

([5]) J. CASON et E. J. REIST, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1492.

([6]) R. E. LUTZ et H. MONCURE, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 746; P. JONES, *Chem. Rev.*, 63, 1963, p. 461.

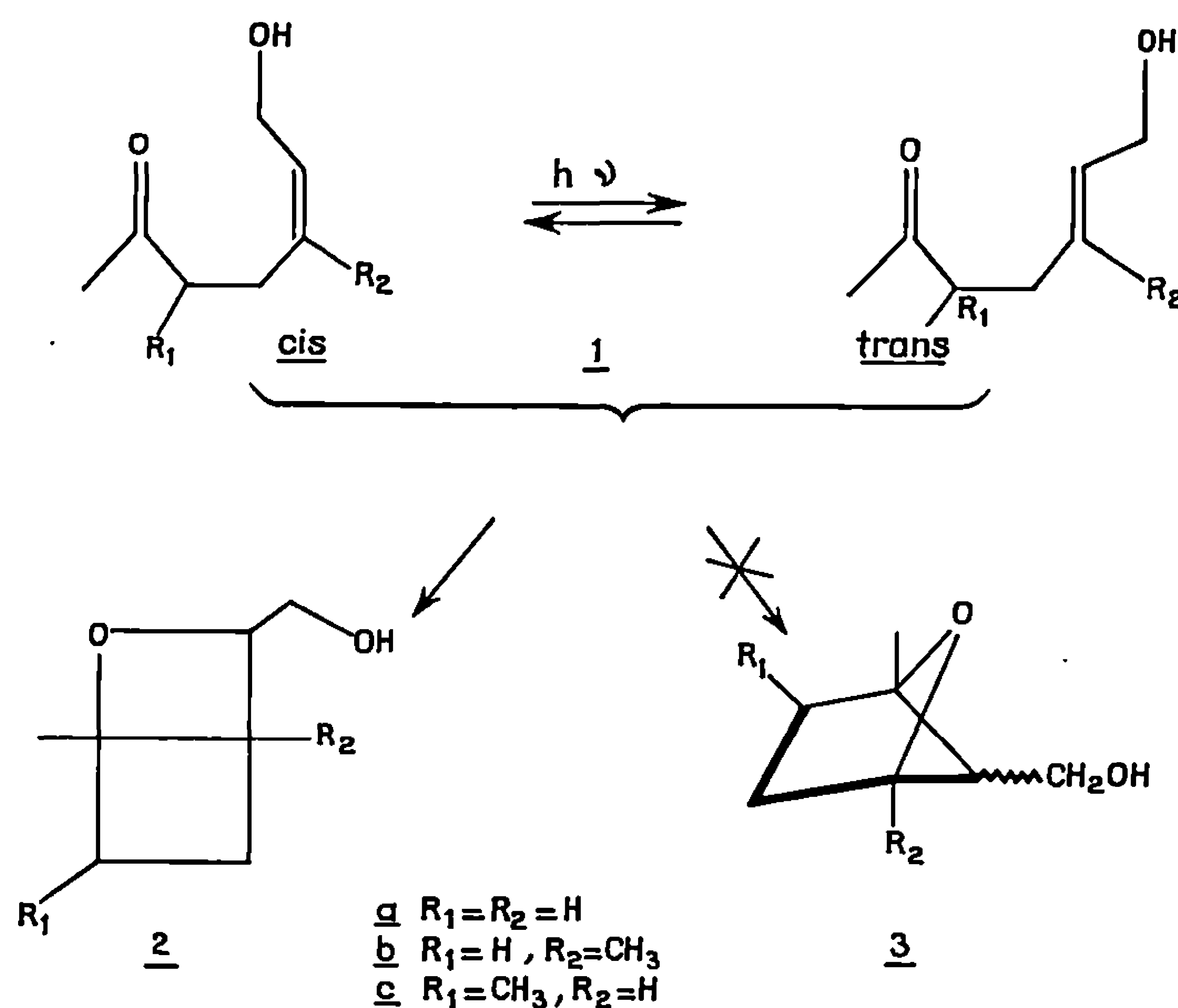
([7]) C. PASCUAL, J. MEIER et W. SIMON, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1966, p. 164.

(*Laboratoire de Chimie organique C,*
Faculté des Sciences de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hétérocyclisation photochimique des ε-cétols insaturés.* Note (*) de MM. **Yves Bahurel, Gérard Descotes** et **Félix Pautet**, présentée par M. Henri Normant.

Les ε-cétols insaturés se cyclisent par voie photochimique en oxa-5 bicyclo-[2.2.0] hexanes substitués.

La photocycloaddition [2 + 2] d'un groupe carbonyle avec une insaturation ou *réaction de Paterno-Buchi* [(1), (2)] a déjà été observée selon des processus intramoléculaires avec des cétones insaturées [(3), (4), (5)] pour conduire à des dérivés oxabicycliques de type [2.2.0] ou [2.1.1]. Ces réac-



tions ont été ensuite généralisées pour des composés cycloaldéhydiques insaturés [(6), (7)] et récemment pour des cétones alléniques (8).

A la suite d'essais de cycloaddition ionique (9) et thermique (10) des ε-cétols insaturés 1, le comportement photochimique de ces cétols a été étudié. L'irradiation de 1 pendant 10 h dans l'éther au moyen d'une lampe « Hanovia » (450 W) conduit à un mélange formé des deux isomères géométriques du cétol 1 et de l'oxétanne bicyclique de type 2.

Les produits de la réaction, séparés par C. P. V. préparative, sont obtenus plus rapidement (7 h) à partir du cétol *trans* pour 2 *a* et les rendement et pourcentage d'équilibre photostationnaire sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	1.		Durée (h)	% produits			Rdt en 2	Équilibre
	R_1.	R_2.	Réf. ([11])	1 *cis*.	1 *trans*.	2.	(%).	1 *trans*/1 *cis*.
a..........	H	H	14	26	32	42	10	1,20
b..........	H	CH_3	15	19	26	55	20	1,30
c..........	CH_3	H	130	32	48	20	5	1,50

L'identification de l'oxétanne bicyclique 2 est faite par voie spectrale :

— *en infrarouge*, les produits de type 2 présentent les bandes d'absorption caractéristiques de la fonction alcool ν(OH) (3 400 cm^{-1}) et de l'enchaînement d'éther cyclique vers 950-1050 cm^{-1} ([12]);

— *la R. M. N.* permet d'éliminer la structure de bicycles de type [2.1.1] tel que 3. En effet, le découplage du proton le plus déblindé en α de l'hétéroatome intracyclique vers $4,52.10^{-6}$ est obtenu par irradiation des protons méthyléniques du groupe méthylol à $3,52.10^{-6}$. Les valeurs des déplacements chimiques des protons de 2 sont données dans le tableau II et répondent à la formule proposée. De plus, le faible couplage (J = 2,6 Hz) du proton H_3 pour les composés 2 *a* et 2 *c* semble indiquer la configuration *exo* pour le groupe méthylol;

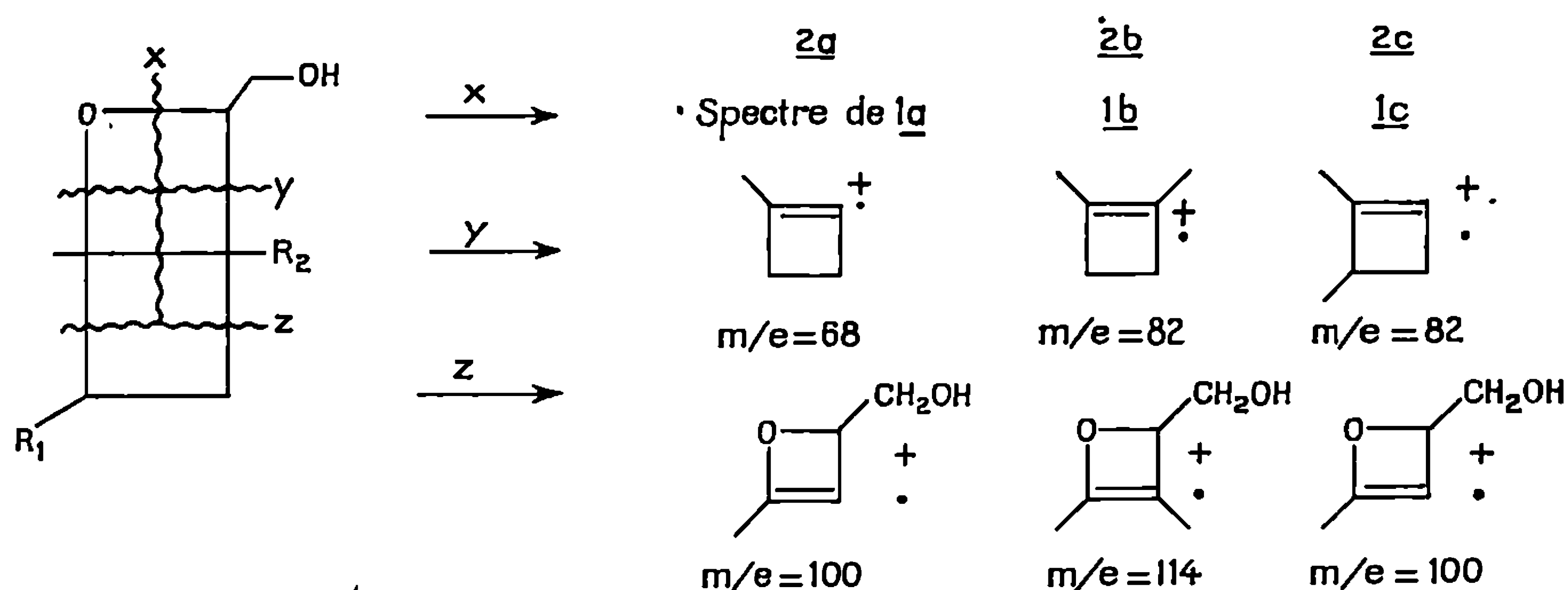
TABLEAU II.

	2.		$\delta.10^{-6}$ (CCl_4) J (Hz).						
	R_1.	R_2.	CH_3 (1).	H (3).	CH_2OH (3).	R_2 (4).	H (5).	H (6).	R_1.
a.....	H	H	1,32 (s)	4,52 (m) J = 4,2 et 2,6	3,52 (d) J = 4,2	Massif entre 2 et 2,9			
b.....	H	CH_3	1,28 (s)	4,53 (m) J = 5	3,54 (d) J = 5	R_2 (4). 1,08	H (5), H (6), R_1. Massif entre 1,7 et 2,5		
c.....	CH_3	H	1,23 (s)	4,48 (m) J = 4,6 et 2,6	3,51 (d) J = 4,6	R_2 (4), H (5), H (6). Massif de 1,4 à 3			R_1. 1,0 (d)

— *la spectrométrie de masse* est également en faveur de la structure 2 proposée. Les pics moléculaires ne sont pas observés. Les pics correspondants à M—H_2O sont importants et le reste du spectre est voisin de celui du cétol correspondant 1. On peut ainsi admettre trois types de fragmentations *x*, *y* et *z* schématisés dans le tableau III.

La formation des oxétannes bicycliques 2 est obtenue par la transition $n \rightarrow \pi^*$ puisque la réaction d'hétérocyclisation n'est plus observée avec un filtre de chlorobenzène (transparent pour $\lambda > 2\,875$ Å). Par contre, le mélange benzène-cyclohexane (transparent pour $\lambda > 2\,630$ Å) permet les réactions d'isomérisation et de cyclisation.

TABLEAU III.



Les résultats ainsi obtenus sont en accord avec les mécanismes admis ([13]) de l'addition de l'oxygène du groupe carbonyle sur le carbone le moins substitué de la double liaison créant un biradical intermédiaire qui donne la nouvelle liaison bicyclique.

Des essais thermiques d'ouverture du système oxabicyclique sont actuellement en cours pour confirmer la stéréochimie des composés 2.

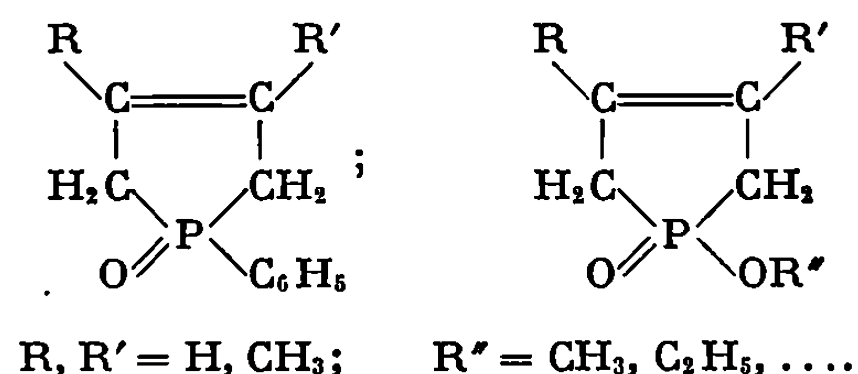
(*) Séance du 6 avril 1970.
(1) E. PATERNO et G. CHIEFFI, *Gazz. Chim. Ital.*, 396, 1909, p. 341.
(2) G. BUCHI, C. G. INMAN et E. S. LIPINSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4327.
(3) R. SRINIVASAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6755.
(4) H. MORISSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 932.
(5) N. C. YANG, M. MUSSIM et D. R. COULSON, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1525.
(6) J. MEINWALD et R. A. CHAPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3218.
(7) J. MEINWALD et A. T. HAMNER, *Chem. Com.*, 1969, p. 1302.
(8) J. K. CRANDALL et C. F. MAYER, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2814.
(9) G. DESCOTES et A. MENET, *Tetrahedron Letters*, 19, 1968, p. 2331.
(10) Y. BAHUREL, G. DESCOTES et A. PONCET, Travaux non publiés.
(11) Les irradiations ont été réalisées avec des concentrations de 0,01 M/l pour 1 *a* et 1 *b* et de 0,05 M/l pour 1 *c*.
(12) G. M. BARROW et S. SEARLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1175.
(13) W. A. NOYES, G. S. HAMMOND et J. N. PITTS, *Advances in Photochemistry*, VI, 1968, p. 301 (Interscience Publishers, New York).

(*Département de Chimie organique,*
Laboratoire de Chimie organique II,
E.S.C.I.L.,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Métallation des phospholènes.* Note (*) de MM. **François Mathey** et **Jean-Pierre Lampin**, présentée par M. Henri Normant.

Préparation des dérivés lithiés de deux composés du type oxo-1 phospholène-3 et leur action sur le bromure de benzyle et l'acétone.

Divers auteurs [(1) à (5)] ont décrit la métallation des —C—H acides en α d'un groupement P=O. On a étendu cette réaction aux phospholènes dans les deux cas précis suivants :



R, R′ = H, CH_3; R″ = CH_3, C_2H_5, ...

On a pu ainsi faire réagir sur les dérivés métallés correspondants des composés à halogène mobile, des cétones, des aldéhydes, des esters, des chlorures d'acides phosphiniques, des carbonates d'alkyl, l'anhydride carbonique, etc. pour obtenir une série de composés nouveaux.

Nous décrivons ci-dessous les premiers résultats, pris comme exemples indicatifs, de cette étude :

Les oxydes de phosphine et les phosphinates sont métallés avec de bons rendements par le butyllithium en léger excès à — 70°C dans le tétrahydrofuranne ou dans le mélange tétrahydrofuranne-tétraméthyléthylènediamine. Le mécanisme précis de ces métallations n'est pas encore complètement élucidé, semble-t-il. A la suite des travaux de Horner [(6), (7)] qui a comparé la bascicité des ylures et des oxydes de phosphine métallés, il semble logique d'admettre la formation d'un véritable carbanion. Quoi qu'il en soit, dans les exemples étudiés jusqu'à présent, on a constaté que, suivant la nature du réactif, la double liaison pouvait, soit conserver sa position en β du phosphore, soit venir migrer en ô et que, de plus, le groupement fonctionnel s'accrochait généralement en α.

Trois exemples parmi les plus simples sont décrits ci-contre. Plusieurs résultats additionnels, ainsi qu'une étude détaillée des structures et des conditions optimales de réaction (influence du solvant notamment) feront l'objet d'une prochaine publication (10).

Partie expérimentale. — *a.* Le oxo-1 phényl-1 diméthyl-3.4-phospholène-3 a été obtenu suivant la méthode de Mac Cormack (8) par réaction

de la dibromophénylphosphine sur le diméthylbutadiène. On a vérifié la position de la double liaison par R. M. N. du proton (absence de protons éthyléniques).

Nous avons modifié la méthode de Hasserodt ([9]) pour obtenir des résultats plus reproductibles dans la synthèse du oxo-1 éthoxy-1 diméthyl-3.4 phospholène 3. On prépare deux suspensions, l'une du composé d'addition diméthylbutadiène-tribromure de phosphore dans le tétrachlorure de carbone, l'autre de carbonate de baryum dans l'éthanol. On coule lentement la première dans la seconde à — 15°C. Le rendement obtenu en phosphinate distillé est de 70-75 % par rapport au diméthylbutadiène.

$É_{0,2}$ 86°C, F 42°C (non corrigés).

On a contrôlé la pureté par chromatographie en phase gazeuse ainsi que la position de la double liaison en R. M. N. du proton.

b. Oxo-1 éthoxy-1 benzyl-2 diméthyl-3.4 phospholène-3, 17,4 g (0,1 mole) de phosphinate en solution dans 200 ml de tétrahydrofuranne sont traités par 50 ml d'une solution de *n*-butyllithium à 20-25 % dans l'hexane à une température de — 70°C pendant 1 h. En fin d'opération, on ajoute 35 g (0,2 mole) de bromure de benzyle. On laisse revenir à la température ambiante en une nuit. On hydrolyse, on neutralise par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium et on évapore à sec. On reprend par un mélange d'eau et de chloroforme. On décante la couche organique, on la sèche sur sulfate de magnésium et on distille.

É 95-100°C sous $2,5.10^{-5}$ mm (non corrigé); n_D 20°C = 1,5340; Rdt 10 g, soit 40 % par rapport au phosphinate.

L'analyse élémentaire donne (en %) : H 8,12; C 68,25; P 11,88.

Théorie (en %) : H 8,01; C 68,16; P 11,72.

On trouve par tonométrie comparative une masse moléculaire de 267 (théorie : 264,3). La R. M. N. du proton permet d'affirmer que la double liaison est bien en β et le groupement benzyle en α du phosphore.

c. Oxo-1 phényl-1 benzyl-2 diméthyl-3.4 phospholène-3. On opère comme ci-dessus. Le produit obtenu est moins pur (chromatographie en phase gazeuse).

É 145°C sous 2.10^{-5} mm (non corrigé); n_D 20°C = 1,5845; Rdt 4,5 g, soit 15 % par rapport à l'oxyde de phosphine.

L'analyse élémentaire donne (en %) : H 7,47; C 76,18; P 9,78.

Théorie (en %) : H 7,14; C 77,00; P 10,45.

On trouve par tonométrie comparative une masse moléculaire de 296 (théorie 296,3). La R. M. N. du proton permet d'affirmer que la double liaison est en β et le groupe benzyle en α du phosphore.

d. Oxo-1 éthoxy-1 diméthylhydroxyméthyl-2 diméthyl-3.4 phospholène-3. On opère comme ci-dessus. Le bromure de benzyle est remplacé par l'acétone et le phosphinate est en solution dans un mélange de 45 ml de tétraméthyléthylène diamine et de 100 ml de tétrahydrofuranne. La couche organique brute est précipitée à l'éther de pétrole.

F 80°C (non corrigé); Rdt 9,3 g, soit 40 % par rapport au phosphinate.

L'analyse élémentaire donne (en %) : H 9,15; C 56,99.

Théorie (en %) : H 9,11; C 56,88.

On trouve par tonométrie comparative une masse moléculaire de 230 (théorie 232,6). La R. M. N. du proton confirme la position de la double liaison et du groupement diméthylhydroxyméthyle.

(*) Séance du 20 avril 1970.

([1]) L. HORNER, H. HOFFMANN et H. G. WIPPEL, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 61.

([2]) L. HORNER, H. HOFFMANN, H. G. WIPPEL et G. KLAHRE, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 2499.

([3]) L. HORNER, H. HOFFMANN et V. G. TOSCANO, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 536.

([4]) L. HORNER, H. HOFFMANN, W. KLINK, H. ERTEL et V. G. TOSCANO, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 581.

([5]) J. T. RICHARD et C. V. BANKS, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 123.

([6]) L. HORNER, W. KLINK et H. HOFFMANN, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 3133.

([7]) L. HORNER et W. KLINK, *Tetrahedron Letters*, 36, 1964, p. 2467.

([8]) W. B. MC CORMACK, U. S. n° 2.663.737, 22 décembre 1953.

([9]) V. HASSERODT, K. HUNGER et F. KORTE, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1563.

([10]) J. P. LAMPIN, F. MATHEY, B. BARTET, *B. S. C.* (à paraître).

(*Institut National de Recherche chimique appliquée, 91-Vert-le-Petit, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition acido-catalysée de l'époxyméthylène-6 spiro-[4.5] décane.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Bessière, Henri Christol** et Mlle **Danielle Panse**, transmise par M. Max Mousseron.

En milieu acide l'époxyméthylène-6 spiro-[4.5] décane conduit principalement à des produits bicycliques d'extension de cycle à côté de produits non réarrangés. Leur structure a été déterminée par synthèse d'échantillons authentiques. La présence de Δ-9 (10) octaline met en évidence une transposition avec perte d'un chaînon carboné.

L'époxyméthylène-6 spiro-[4.5] décane 1 réagit normalement vis-à-vis des réactifs nucléophiles ([1]); par contre, son ouverture en milieu acide conduit à un mélange de différents composés dont nous avons entrepris l'étude.

Le mécanisme réactionnel habituellement invoqué implique l'apparition d'une charge positive sur les carbones liés à l'oxygène époxydique. Dès lors, il est normal d'envisager, au moins partiellement, une transposition du squelette carboné, et de prévoir, grâce aux études déjà réalisées dans cette série [([2]), ([3])], la nature des produits de la réaction.

Dans l'éther, en présence de trifluorure de bore, l'époxyde 1 donne 14 % de Δ-9 (10) octaline 2, 77 % de méthylol-1 bicyclo-[4.4.0] décène-5 3 et 9 % de méthylol-6 spiro-[4.5] décène-6 4. Ces produits ont été isolés par chromatographie et identifiés.

L'alcool éthylénique 3 a été synthétisé par ouverture de l'époxy-9, 10 décaline en nitrilealcool *trans* 5, F 104°, déshydratation, hydrolyse, estérification et réduction par l'aluminohydrure de lithium. Le produit obtenu, F 70° (pentane), déjà connu ([4]), est identique à l'alcool issu de l'isomérisation de 1.

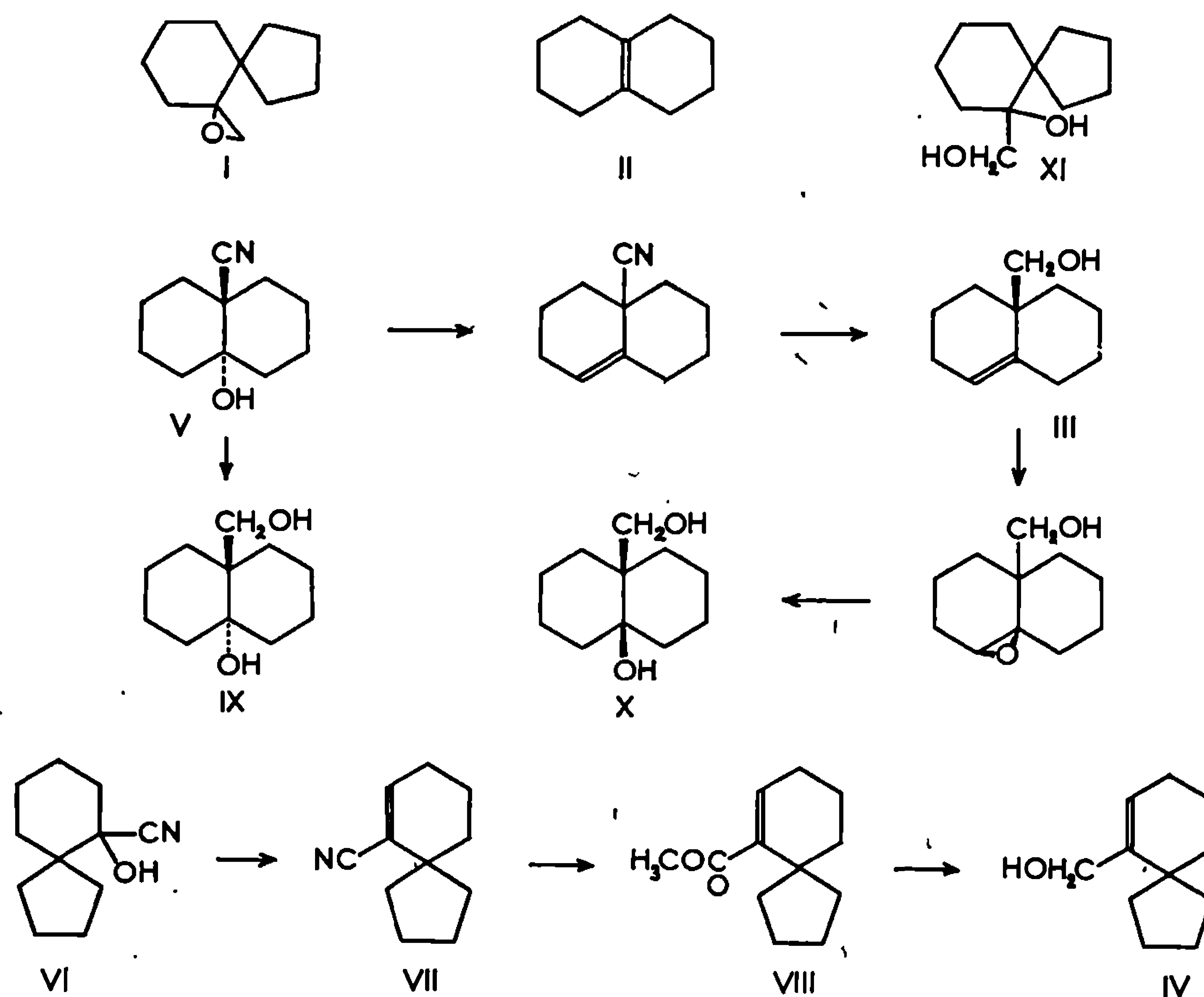
Le méthylol-6 spiro-[4.5] décène-6 4 a été obtenu à partir de la cyanhydrine 6. Sa déshydratation par $POCl_3$ dans la pyridine donne le nitrile α, β-éthylénique 7 dont l'hydrolyse alcaline conduit à un mélange 75/25 des acides conjugué et non conjugué. Ce dernier, qui résulte d'une déconjugaison thermique ([5]), a été séparé au niveau des esters correspondants par chromatographie. La réduction de l'ester conjugué 8 donne l'alcool 4 : spectre infrarouge (CCl_4) : 3 617 cm^{-1}; spectre de R. M. N. (DMSO d_6), signal (1 H) à $5{,}68.10^{-6}$, triplet (1 H) à $4{,}35.10^{-6}$ avec J = 5 Hz et signal (2 H) à $3{,}97.10^{-6}$ L'hydrogénation de cet alcool conduit bien au méthylol-6 spiro-[4.5] décane déjà décrit ([1]).

Dans les solvants nucléophiles, des produits de substitution viennent s'ajouter aux précédents. Ainsi, en milieu perchlorique aqueux 0,1 M, nous avons isolé 11 % d'octaline 2, 31 % d'alcool bicyclique 3, 4 % d'alcool

spirannique 4, 26 % de méthylol-1 bicyclo-[4.4.0] décanol-6 *trans* 9, 17 % d'isomère *cis* 10 et 11 % de méthylol-6 spiro-[4.5] décanol-6 11. Tous ces composants ont été isolés par chromatographie.

Le diol spirannique 11 était connu (1). L'hydrolyse alcaline du nitrile-alcool 5 suivie d'une estérification et d'une réduction nous a donné le diol *trans* 9 : F 124°; spectre infrarouge : 3 633 et 3 612 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : singulet (2 H) à $3,83.10^{-6}$. Pour préparer le diol *cis* 10 nous avons époxydé l'alcool 3; la réaction fournit 70 % d'époxyalcool *cis* isolé par chromatographie. Sa réduction par l'aluminohydrure de lithium conduit au diol attendu : F 86°, spectre infrarouge : 3 632 et 3 583 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : singulet (2 H) à $3,63.10^{-6}$. Ces trois diols sont identiques aux produits issus de l'isomérisation.

Si on réalise l'isomérisation de 1 en présence d'acétone, on augmente sensiblement la production d'octaline, 24 %, et des alcools éthyléniques, 45 %. De plus, on obtient 19 % du seul diol *trans* 9 et recueille 12 % de l'acétal formé par action de l'acétone sur le diol spirannique. L'identification de ce produit a été assurée par spectrographie et hydrolyse en diol 11.



L'ensemble de nos travaux a montré l'influence du milieu sur le cours de la transposition. Deux processus d'ouverture du cycle époxydique sont envisageables. On a observé la rupture de la liaison entre l'oxygène et le

méthylène, mais elle est peu importante et il est peu vraisemblable qu'on passe par un carbonium primaire. Le processus normal est la rupture de la liaison entre l'oxygène et le carbone quaternaire, mais il est difficile de préciser sa nature. Une compétition des réactions d'élimination, de substitution et de réarrangement au niveau d'un carbonium α-spirannique conduisant à une répartition thermodynamique des produits est peu probable; en effet, le rapport des produits spiranniques aux produits bicycliques, compris entre 10/90 et 20/80, s'accorde mal avec l'importante différence d'enthalpie en faveur de ces derniers ([3]). Les deux structures doivent résulter de réactions concertées au niveau des deux conformations de l'époxyde 1 ([6]).

La présence de Δ-9 (10) octaline est surprenante. L'absence de son isomère Δ-1 (9) exclut le passage par l'ion carbonium correspondant. Nous pensons qu'elle est formée par élimination de formaldéhyde au niveau de l'intermédiaire qui conduit aussi aux alcools 3, 9 et 10. Un mécanisme analogue pourrait être invoqué pour expliquer la formation d'aldéhydes lors de la transposition de l'époxyde de l'α-pinène ([7]).

(*) Séance du 20 avril 1970.

([1]) J. M. Bessière, H. Christol et D. Panse, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 933.

([2]) C. Arnal, J. M. Bessière, H. Christol et R. Vanel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2479.

([3]) J. M. Bessière et H. Christol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2141.

([4]) J. W. Rowe, A. Melera, D. Arigoni, O. Jeger et L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1.

([5]) G. Descotes et P. Laconche, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2149.

([6]) M. P. Hartshorn et D. N. Kirk, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 1547.

([7]) M. P. Hartshorn, D. N. Kirk et A. F. A. Wallis, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5494.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, *rue de l'École Normale,*
34-*Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le degré de conjugaison de l'azote dans diverses amines aromatiques.* Note (*) de Mme **Danièle Mazet**, MM. **Wilke D. Weringa** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un examen des moments électriques (déterminés en solution benzénique à 25°C) des N-diméthyl, N-diéthyl, N(pyrrolidino), N(pipéridino) anilines et de leurs dérivés *p*-bromo et *p*-nitro indique que l'effet de conjugaison dans ces amines décroît dans l'ordre : $PhNEt_2 > PhN(pyrrodino) > PhNMe_2 > PhN(pipéridino)$.

Afin de préciser les degrés de conjugaison de l'azote dans les amines aromatiques $Ph{-}NR_2$ [où $NR_2 = NMe_2$, NEt_2, $N(i\text{-}Pr)_2$, N(pyrrolidino) et N(pipéridino)], nous avons déterminé, en solution benzénique à 25°C, les moments électriques des amines citées ainsi que ceux de leurs dérivés *p*-bromo et *p*-nitrosubstitués (*voir* tableau). Le problème que pose l'ordre des ampleurs de conjugaison dans ces amines a déjà été abordé par différents auteurs, en utilisant diverses techniques [(1) à (3)].

TABLEAU.

Amine.	μ (benzène) (a).	Bibliographie.
$Me{-}NMe_2$	—	0,86 (4)
$Et{-}NEt_2$	0,92	Cf. (4)
Me—N(pyrrolidino)	1,10 (b)	—
Me—N(pipéridino)	0,82	0,80 (6)
p-$XC_6H_4NMe_2$ (X = H, Br et NO_2)	1,61; 3,32; 6,87	Cf. (4)
p-$XC_6H_4NEt_2$	1,82; 3,62; 7,16	1,82 (4); —; —
p-$XC_6H_4N(i\text{-}Pr)_2$	1,53; 3,05; —	—
p-XC_6H_4N(pyrrolidino)	2,04; 3,76; 7,23	1,92 (3); —; —
p-XC_6H_4N(pipéridino)	1,48; 3,10; 6,69	1,76 (1); —; 6,80 (1)

(a) Exprimés en unités debye, pour $P_E + P_A = R_D$(mesurée). Les réfractions des dérivés p-$NO_2C_6H_4NR_2$ cités sont supérieures de 7,6; 10,3; —; 12,7 et 8,6 cm^3, réspectivement, à celles calculées à partir de $R(PhNO_2) = 32{,}76\ cm^3$ et $R(PhNR_2) = 40{,}89$, 50,20, (59,23), 48,44 et 52,30 cm^3. Les échantillons de PhN(pyrrolidino) et PhN(pipéridino) avaient pour constantes physiques, à 25,0°C : $n_D = 1{,}5810$, $d_4 = 1{,}0176$; $n_D = 1{,}5590$, $d_4 = 0{,}9954$.

(b) $\mu = 0{,}80$ D dans le cyclohexane, en accord avec la valeur proposée par Favier et Gomel (5). Pour la N-méthylpipéridine en solution cyclohexanique nous avons trouvé $\mu = 0{,}67$ D, alors que Favier et Gomel indiquent $\mu = 0{,}76$ D.

L'ampleur de l'effet de conjugaison (effet mésomère + M) de l'azote avec un phényle substitué p-XC_6H_4 adjacent dépend, en plus de la nature de X (qui peut être l'hydrogène), des paramètres suivants :

a. L'électronégativité effective de l'azote, fonction de son état d'hybridation (qui serait dans une large mesure fixé par la valeur de l'angle intervalentiel de l'azote dans les amines N-cyclaniques) et de la nature des substituants qui lui sont attachés (7). Ce paramètre diminuerait légèrement en passant de $PhNMe_2$ à $PhNEt_2$, puis à $PhN(i\text{-}Pr)_2$.

b. L'angle de rotation (φ) de la liaison C_{ar}—N, qui est mesuré par le complément (b, bissectrice de l'angle H_2CNCH_2) du dièdre entre le plan ($C_{ar}Nb$) et le plan de l'aryle.

L'état d'hybridation de la paire libre de l'azote, et par suite la forme de la pyramide $C_{ar}N\langle^{CH_2}_{CH_2}$, seraient fixés par la grandeur de l'effet mésomère dans la molécule d'amine considérée, et correspondraient au compromis entre, d'une part, l'effet de conjugaison (qui serait maximal en cas d'aplatissement de la pyramide) et, d'autre part, l'énergie [4,5 kcal/mole pour l'aniline (8)] nécessaire pour aplatir la pyramide. L'énergie de résonance de l'aniline n'étant que de 3,54 kcal/mole (8), on comprend que la molécule possède une conformation (de symétrie C_s) décrite par un angle HNH, de 113°16′ (9), intermédiaire entre l'angle tétraédrique (109°28′) et l'angle trigonal (120°). On note un changement progressif de l'angle HNH, selon l'ampleur de la conjugaison de l'azote, dans les anilines substituées en *para* (10). Les angles MeNMe sont égaux à 116° dans la N-diméthylaniline et à 118°,2 dans la p-nitro N-diméthylaniline [(11), (12)].

1. Les p-phénylènediamines p-$R_2NC_6H_4N'R_2$ ont, pour $P_E + P_A = R_D$, des moments respectifs de 1,60 (4); 1,08, 1,33, 0,91 et 1,04 D (3), selon que $NR_2 = NH_2$, NMe_2, NEt_2, N(pyrrolidino) ou N(pipéridino), et les p-diaminodiphényles des moments de 1,60 et 1,21 D suivant que $NR_2 = NH_2$ ou NMe_2 (4). Les premiers de ces dérivés peuvent exister sous deux conformations, *cis* (**c**) et *trans* (**t**), définies par la situation mutuelle des bissectrices des angles H_2CNCH_2 et $H_2CN'CH_2$; les seconds (si entre les phényles l'interangle est égal à ψ) sous quatre conformations, **c**′ et **c**″, **t**′ et **t**″, deux à deux énantiomorphes. Si on désigne par M_y^* et $M_y'^*$ les composantes perpendiculaires à l'axe (N... N′) des moments des pyramides $HC_{ar}NR_2$ dans une p-phénylènediamine et dans le p-diaminodiphényle correspondant, $p(\mathbf{c})$ et $p'(\mathbf{c})$ les pourcentages respectifs de forme(s) **c** dans les diamines considérées [$p'(\mathbf{c}) = p'(\mathbf{c}') + p'(\mathbf{c}'') = 2\,p'(\mathbf{c}')$], les moments des p-phénylènediamines et p-diaminodiphényles ont pour expressions respectives :

$$\mu^2 = p(\mathbf{c}).(2\,M_y^*)^2; \qquad \mu'^2 = p'(\mathbf{c}).\left(2\,M_y'^*\cos\frac{\psi}{2}\right)^2 + p'(\mathbf{t}).\left(2\,M_y'^*\sin\frac{\psi}{2}\right)^2.$$

L'angle ψ serait, pour le diphényle, d'environ 40° selon divers auteurs ([13]), nul pour d'autres ([14]). D'autre part, on peut admettre que $M_y^* = M_y'^*$, l'écart entre les angles HNH dans l'aniline (111°,1) et la *p*-phénylènediamine (109°,4) n'étant que de 1°,7 ([10]). Le fait que l'on observe (pour R = H ou Me) $\mu \sim \mu'$ a pour conséquence : $p(\mathbf{c}) = p'(\mathbf{c}) = 0{,}5$. En effet, E et E' désignant les écarts (supposés d'origine électrostatique) entre les énergies des formes **c** et **t** (ou **c'** et **t'**), *d* et *d'* les distances (N ... N'), *r* et *r'* les rapports $p(\mathbf{t})/p(\mathbf{c})$, $p'(\mathbf{t})/p'(\mathbf{c})$ pour une *p*-phénylènediamine et le *p*-diaminodiphényle qui lui correspond, il est aisé de voir, les potentiels de Keesom variant comme $(N\ldots N')^{-3}$, que $(E/E') = (\cos\psi)^{-1} \times (d'/d)^3 = n = 5{,}4$ ou 7,0 selon que $\psi = 40$ ou 0°; comme $\mu \sim \mu'$ entraîne $p(\mathbf{c}) = p'(\mathbf{c}).\cos\psi + \sin^2(\psi/2)$, et que $r = r'^n$, il faut bien que *r* soit égal à l'unité et $p(\mathbf{c})$ à 0,5. Ces considérations ne supportent pas le point de vue exprimé par Julg et Carles ([15]), qui, se basant sur certaines données de dispersion diélectrique, ont suggéré un rapport égal à 2,7 pour la *p*-phénylènediamine.

Admettant donc $r = 1$ pour les *p*-phénylènediamines $p\text{-}R_2NC_6H_4NR_2$ on calcule les angles (θ) que font les vecteurs $\mu(Ph—NR_2)$ avec l'axe $N—C_{ar}$ (dirigé de l'azote vers le carbone) : $\theta = 28$, 31, 18 et 30°, selon que $NR_2 = NMe_2$, NEt_2, N(pyrrolidino) ou N(pipéridino).

2. Les moments mésomères et les moments d'interaction (entre R_2N et *p*-Br ou *p*-NO_2) ont été obtenus en posant les équations vectorielles :

$$\mathbf{m} = \boldsymbol{\mu}(Ph—NR_2) - \mathbf{M}^*(HC_{ar}NR_2) + \boldsymbol{\mu}_{ind.};$$

$$\mathcal{M}(R_2N\ldots p\text{-}X) = \boldsymbol{\mu}(p\text{-}XC_6H_4NR_2) - [\boldsymbol{\mu}(Ph—NR_2) + \boldsymbol{\mu}(Ph—X)],$$

où $\mu_{ind.} = 0{,}38$ D est le moment induit π par l'azote dans l'aryle ([16]); M* le moment effectif [dont la composante M_y^* est accessible à partir de $\mu(p\text{-}R_2NC_6H_4NR_2)$] de la pyramide $HC_{ar}NR_2$, déduit du moment de l'amine $Me—NR_2$ (où CNC = 109°,5) en faisant intervenir dans le calcul la variation, avec l'angle CNC, du moment de la paire libre de l'azote) ([17]); $\mu(Ph—X)$ enfin les moments (1,56 et 3,95 D) du bromobenzène et du nitrobenzène.

On trouve, suivant que $NR_2 = NMe_2$, NEt_2, N(pyrrolidino) ou N(pipéridino) : M* = 0,80, 0,92, 0,66 et 0,80 D, faisant avec l'axe $C_{ar}—N$ des angles respectifs de 70, 70,5, 105 et 71°;

$$m(Ph—NR_2) = 2{,}06,\ 2{,}27,\ 2{,}14 \text{ et } 1{,}98\text{ D};$$

$$\mathcal{M}(R_2N\ldots p\text{-}X) = 0{,}25 \text{ ou } 1{,}46;\ 0{,}38 \text{ ou } 1{,}59;\ 0{,}26 \text{ ou } (1{,}31);\ 0{,}17 \text{ ou } 1{,}41\text{ D},$$

selon que X = Br ou NO_2.

Les écarts entre ces nombres sont assez petits, et les valeurs des moments mésomères plus imprécises que celles des moments d'interaction (dont le calcul ne fait intervenir que des données expérimentales). L'ordre suivi

par les moments mésomères et par celui des moments d'interaction, qui en dépendent de façon monotone [18], suggère que l'effet de conjugaison décroît suivant la succession : $Et_2N > N$(pyrrolidino) $> NMe_2 > N$(pipéridino). Nash et Maciel [2], après examen des spectres de R. M. N., et Weringa et Janssen [3], à la suite d'une étude des constantes de basicité de ces amines et de la réduction de leurs dérivés *p*-nitro, ont proposé la même succession, et Bottini et Nash [1] l'ordre : N(pyrrolidino) > N(pipéridino), après examen des spectres ultraviolets des N(pyrrolidino) et N(pipéridino) anilines.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) A. Bottini et C. P. Nash, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 84.
(2) C. P. Nash et G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 832.
(3) W. D. Weringa, *Thèse*, Groningen, Pays-Bas, 1967; W. D. Weringa et M. J. Janssen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87, 1968, p. 1372.
(4) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.
(5) R. Favier et M. Gomel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 97.
(6) R. J. Bishop, L. E. Sutton, D. Dineen, R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky et R. J. Wyatt, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 493.
(7) H. Lumbroso, D. M. Bertin et G. P. Cum, *Comptes rendus*, 267, série C, 1969, p. 5.
(8) J. C. Evans, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 428.
(9) A. Hastie, D. G. Lister, R. L. McNeil et J. K. Tyler, *J. Chem. Soc.*, D, 1970, p. 108.
(10) P. J. Krueger, *Z. Naturforsch.*, 17 *a*, 1962, p. 692; *Canad. J. Chem.*, 40, 1962, p. 2300; M. R. Bramwell et G. W. Randall, *J. Chem. Soc.*, D, 1969, p. 250.
(11) L. V. Vilkov et T. P. Timasheva, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 161, 1965, p. 351.
(12) T. C. W. Mak et J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, 18, 1965, p. 68.
(13) A. Almenningen et O. Bastiansen, *Kgl. Norske Videnskab. Selskab., Skrifter*, n° 4, 1958; A. Unanue et P. Bothorel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1640.
(14) *Voir* G. Zerbi et S. Sandroni, *Spectrochim. Acta*, 24 A, 1968, p. 483 et 511.
(15) A. Julg et P. Carles, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 247.
(16) K. B. Everard et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2818.
(17) *Voir* C. Pigenet, J. P. Morizur, Y. Pascal et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 361.
(18) H. Lumbroso et C. Carpanelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3198.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e

et *Laboratoire de Chimie organique,*
Université de Groningen,
Bloemsingel, 10, Groningen,
Pays-Bas.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réduction de l'oxyde de cuivre II par le méthane.* Note (*) de MM. **Robert Schoepp** et **Issam Hajal**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'avancement en fonction du temps de la réduction de CuO par CH_4 entre 470 et 600°C est mesuré, puis analysé par une théorie de germination instantanée et une théorie de germination à vitesse constante. La valeur obtenue pour la vitesse de progression de l'interface réactionnelle, à une température donnée, est indépendante de la théorie utilisée et de l'efficacité du dégazage préalable de l'oxyde. L'énergie d'activation du processus interfacial est 30 kcal.mole^{-1}.

La littérature ne fournit pas de données fondamentales sur la cinétique de la réduction de CuO, et des oxydes en général par le méthane. Quelques auteurs [(1), (2), (3)] signalent brièvement la possibilité de réduction à partir de 450°C. Une publication (4) fournit des données sur le déroulement de la réaction, qu'il est difficile de reproduire ou d'exploiter car elle ne précise pas le mode de préparation de l'oxyde, la taille moyenne des grains, la géométrie du lit de poudre et le régime d'écoulement des gaz. On ne peut donc décider si les vitesses signalées reflètent le phénomène chimique et sont exemptes de la limitation par la diffusion.

L'oxyde de cuivre II que nous utilisons est obtenu par décomposition à l'air à 400°C de carbonate basique $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, 5 H_2O, suivie d'un chauffage jusqu'à 930°C et maintien à cette température durant 3 h pour mûrir les grains et éliminer leur porosité (5). La poudre tamisée à 40 μ est examinée au microscope optique : le rayon des grains est $a_0 = 1,65$ μ, valeur en accord avec celle obtenue précédemment au microscope électronique pour une telle préparation (5). L'analyse de l'oxyde par diffraction de rayons X ne permet de déceler que CuO.

L'échantillon à réduire est étalé sur la coupelle d'une thermobalance en couche mince inférieure à 0,5 mm, puis porté à la température de réaction. Après avoir effectué le vide, du méthane pur (99,995 %) est introduit et circule constamment dans l'appareil à raison de 2 ml.s^{-1} et sous 720 Torr. Le méthane chaud n'est en contact qu'avec CuO, Cu, la silice ou le verre du réacteur. Les gaz sortants, analysés par chromatographie, contiennent plus de 99% de CH_4 et de faibles quantités de CO_2 et H_2O.

En quintuplant le débit ou en ramassant en tas la poudre, on ne modifie pas la vitesse de réduction, ce qui semble indiquer qu'elle n'est pas limitée par la diffusion des gaz jusqu'à l'abord du grain. On calcule, en utilisant la vitesse maximale observée et la méthode théorique préconisée par Delmon pour étudier l'influence de la diffusion (6), que la concentration en CH_4 au niveau de la surface d'un grain est à 1 % près la même qu'au sein de la masse fluide surmontant la poudre.

La diffusion entre la surface du grain et l'interface Cu-CuO ne devrait pas être, non plus, limitative. Le cuivre formé n'occupe théoriquement que 57 % du volume de CuO qui l'a engendré et devrait être poreux. Même en supposant que ces pores ont un rayon petit de 10 Å, pour lesquels les coefficients de Knudsen sont très faibles, on ne calcule qu'une différence relative minime de concentration en CH_4 entre la surface du grain et l'interface. Le trajet de diffusion correspondant est en effet inférieur au diamètre du grain.

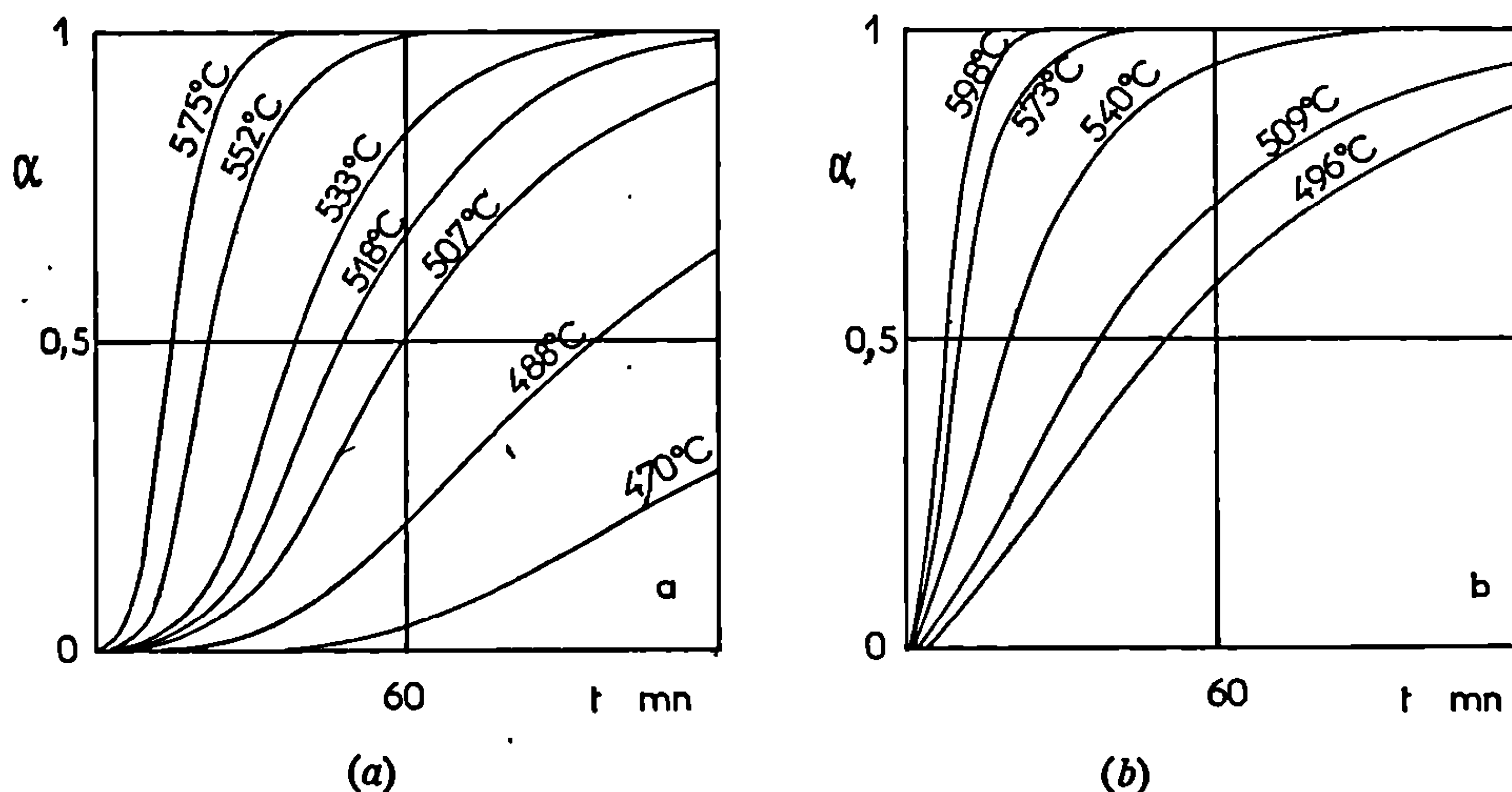


Fig. 1.

Degré d'avancement de la réduction en fonction du temps. — A une température donnée, l'allure de la courbe $\alpha = f(t)$ dépend de la durée du chauffage sous vide. La figure 1 *a* représente les résultats obtenus lorsque la poudre a été préalablement chauffée sous azote ou hélium puis dégazée 10 mn sous 10^{-2} Torr. La figure 1 *b* correspond à la poudre préalablement chauffée 90 mn sous 10^{-3} Torr. Dans les deux cas ce traitement entraîne une légère perte de poids identique, due peut-être à une déshydratation.

La présence de germes artificiels de cuivre créés par addition préalable d'acide formique et décomposition du formiate dans des conditions bien définies ([5]), accélère les courbes 1 *a* mais ne modifie pas les courbes 1 *b*.

Vitesse de progression de l'interface. — Énergie d'activation. — Ne connaissant pas *a priori* la loi d'apparition des germes, nous avons analysé les résultats précédents dans le cadre de diverses hypothèses de germination.

Chacune des courbes expérimentales 1 *b* se superpose à l'une des courbes théoriques calculées en supposant une germination instantanée ([7]), c'est-à-dire en supposant que tous les germes, bien qu'en nombre limité, apparaissent simultanément. On déduit alors les valeurs suivantes pour la vitesse linéaire k_i de progression de l'interface (tableau).

TABLEAU.

T (°C)	496	509	540	573	598
$\frac{k_i}{a_0}$ (mn⁻¹)	$3{,}9.10^{-3}$	$5{,}4.10^{-3}$	$11{,}1.10^{-3}$	$22{,}2.10^{-3}$	38.10^{-3}
k_i (Å.mn⁻¹)	65	89	183	366	633

Le nombre moyen de germes par grain serait de quelques centaines. Il n'y a pratiquement pas de période de latence. Les courbes 1 *a* conduisent aux mêmes valeurs k_i mais à un nombre de germes par grain environ six fois moins élevé.

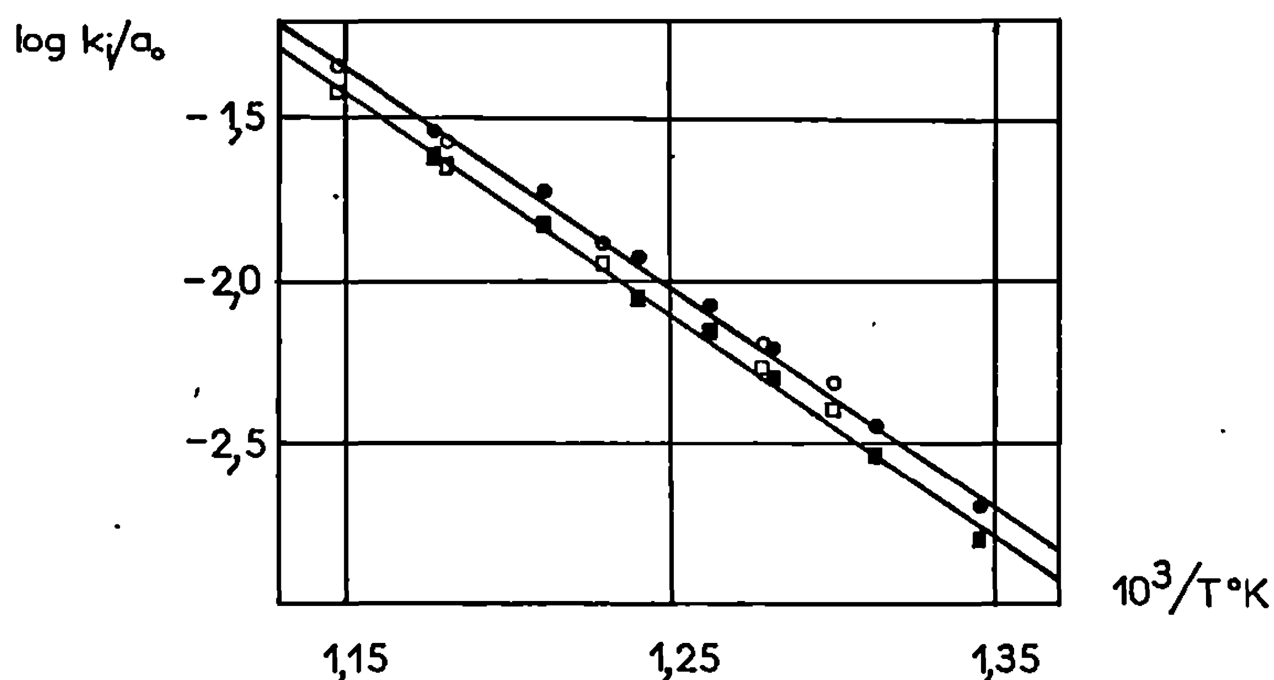


Fig. 2.

Dans le cadre d'une hypothèse de germination à vitesse constante ([8]) chacune de nos courbes expérimentales se rapproche de deux courbes théoriques, l'une correspondant à une faible vitesse de germination et l'autre à une forte. Cette dernière permet de retrouver les mêmes valeurs de k_i qu'au paragraphe précédent; elle permettrait de plus d'expliquer le fait que la germination artificielle a un effet peu marqué dans nos conditions opératoires.

Les analyses précédentes montrent que les germes sont nombreux. Il devrait se former rapidement une interface continue quasi-sphérique dont la progression obéit approximativement à la loi :

$$(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = 1 - \frac{k_i}{a_0} t.$$

Nous constatons effectivement que $(1-\alpha)^{1/3}$ varie linéairement en fonction du temps de $\alpha = 0{,}1$ à 0,8 pour 1 *b* et de 0,3 à 1 pour 1 *a*. Les valeurs de k_i qu'on déduit de la pente de ces transformées sont systématiquement supérieures de 20 % à celles obtenues par les deux théories précédentes, fait d'ailleurs prévu théoriquement ([8]).

Sur la figure 2 nous avons porté en carrés blancs $\log(k_i/a_0)$ obtenu à partir de 1*b* en supposant une germination instantanée ou à vitesse constante. Les carrés pleins correspondent aux courbes 1*a* analysées par ces théories. Les cercles représentent les valeurs obtenues à partir des transformées $(1-\alpha)^{1/3} = f(t)$. Toutes ces valeurs sont compatibles avec une même valeur de l'énergie d'activation : E = 30 kcal.mole^{-1}.

(*) Séance du 4 mai 1970.

(1) LAUTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1939, p. 1246 et 1940, p. 961.
(2) J. RACINE, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 823.
(3) V. V. VESELOV et V. P. DOROKHOVICH, *Zh. Priklad. Khim.*, 28, n° 10, 1965, p. 2292.
(4) D. M. CHIZIKOV, YU. I. KUSAIEV, YU. V. TSVETKOV, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 180, n° 6, 1968, p. 1422.
(5) M. T. POUCHOT, W. VOERHOEVEN et B. DELMON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 911.
(6) B. DELMON, *Rev. I.F.P.*, XX, 5, 1965, p. 804.
(7) B. DELMON, *Rev. I.F.P.*, XXIII, 3, 1963, p. 471.
(8) B. DELMON, *Rev. I.F.P.*, XXIII, 4, 1963, p. 541.

(Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences,
Université Fédérale du Cameroun,
B. P. n° 812,
Yaoundé, Cameroun.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *La « loi des lenteurs »; son origine et ses conditions d'application.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Maurice Letort.

A partir de l'approximation de l'état quasi stationnaire, on propose un mode d'expression général de la « loi des lenteurs », déjà utilisée en cinétique des réactions dans les systèmes hétérogènes, notamment pour rendre compte des changements de régime de première espèce. On étudie quelles sont ses conditions d'application.

Dans des publications antérieures [(1), (2), (3)], nous avons décrit deux types de changements de régime cinétique survenant par modification des conditions de température et de pression, dans des systèmes chimiques hétérogènes. Celui que nous avons proposé d'appeler « de première espèce » s'interprète commodément au moyen de la « loi des lenteurs » (4) : $1/v = \sum_i 1/v_i$ où $1/v$ est la lenteur globale de la transformation et $1/v_i$ la lenteur de chaque étape dans les conditions où elle est seule à ne pas être en état de quasi-équilibre (5).

Ainsi formulée, on doit se demander à quels systèmes et dans quelles conditions cette loi est applicable ? Nous allons d'abord montrer qu'elle est une forme d'expression tirée de l'approximation de l'état quasi stationnaire, autre que celle de J. A. Christiansen (6) :

$$(1)\qquad v = L\frac{\Delta}{\sum_i M_i}$$

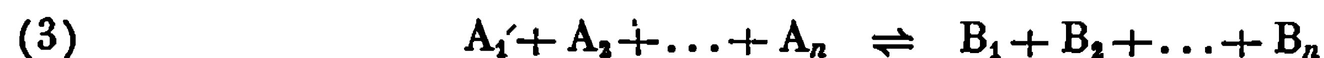
s'appliquant à des séquences fermées de processus élémentaires, par exemple une séquence catalytique :



$$(2)\qquad A_i + X_i \rightleftharpoons X_{i+1} + B_{i+1},$$

avec $i = 1, 2, \ldots, n$ faisant intervenir les centres actifs X_i. Les étapes sont toutes du premier ordre par rapport aux centres actifs dans chaque direction.

La réaction



$$(3)\qquad A_1 + A_2 + \ldots + A_n \rightleftharpoons B_1 + B_2 + \ldots + B_n$$

est stœchiométriquement simple et sa progression peut être caractérisée par un paramètre unique, l'avancement.

Pour simplifier les notations, nous ferons figurer des pseudo-constantes de vitesse du premier ordre notées :

$$(4)\qquad a_i = k_i[A_i], \qquad a'_i = k'_i[B_{i+1}]$$

et les pseudo-constantes d'équilibre correspondantes :

(5) $$\frac{k_i[A_i]}{k'_i[B_{i+1}]} = \frac{a_i}{a'_i} = K_i.$$

L'approximation de l'état quasi stationnaire se traduit par l'égalité des vitesses de tous les processus $v_1 = v_2 = \ldots = v_i = \ldots = v_n = v$ et l'on admet, en outre, que le nombre total L de centres actifs par unité d'aire d'interface (dans le cas d'un solide) ou de volume est constant :

(6) $$\sum_i X_i = L.$$

Dans la relation (1), $\Delta = a_1 a_2 \ldots a_i \ldots a_n - a'_1 a'_2 \ldots a'_i \ldots a'_n$ et M_i est la somme des éléments de la $i^{\text{ième}}$ ligne de la matrice carrée [M] à n lignes et n colonnes, chaque élément étant un produit de $(n-1)a_j$ différents.

Or, en généralisant le mode de calcul que nous avons décrit à propos de la cinétique de réduction des oxydes métalliques (7) ou de la sulfuration des halogénures cuivreux (8), la résolution matricielle du système d'équations linéaires où $x_i = X_i/L$:

(7) $$\left\{\begin{array}{l} v_1 = \frac{a_1}{K_1}(x_1 K_1 - x_2), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ v_i = \frac{a_i}{K_i}(x_i K_i - x_{i+1}), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ v_n = \frac{a_n}{K_n}(x_n K_n - x_1), \\ \sum_i x_i = 1 \end{array}\right.$$

donne directement la lenteur globale sous forme de la somme des lenteurs de tous les processus considérés respectivement comme étant seuls en état de non-équilibre :

(8) $$\left\{\begin{array}{l} \frac{1}{v} = \frac{1}{L(\Pi_i K_i - 1)}\left[\sum_i \frac{K_i}{a_i}(1 + K_{i+1} + K_{i+1}K_{i+2} \right. \\ \qquad \left. + K_{i+1}K_{i+2}K_{i+3} + \ldots + K_{i+1}K_{i+2}\ldots K_{i+(n-1)})\right] = \sum_i \frac{1}{v_i}, \\ \qquad \text{avec } \frac{K_i}{a_i} = \frac{1}{a'_i}. \end{array}\right.$$

Nous proposons, pour cette expression, la forme commode

(9) $$\frac{1}{v} = \sum_i \frac{1}{v_i} = \frac{1}{L(\Pi_i K_i - 1)}\,\mathrm{tr}\,[K]\,[A],$$

où les matrices [K] et [A] se constituent facilement :

$$[K] = \begin{vmatrix} K_1K_2\ldots K_n & K_1K_2\ldots K_{n-1} & \ldots & K_1 \\ K_2K_3\ldots K_1 & K_2K_3\ldots K_n & \ldots & K_2 \\ K_3K_4\ldots K_2 & K_3K_4\ldots K_1 & \ldots & K_3 \\ \ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots & \ldots & \ldots \\ K_nK_1\ldots K_{n-1} & K_nK_1\ldots K_{n-2} & \ldots & K_n \end{vmatrix}, \quad [A] = \begin{vmatrix} \frac{1}{a_1} & \frac{1}{a_2} & \ldots & \frac{1}{a_n} \\ \frac{1}{a_1} & \frac{1}{a_2} & \ldots & \frac{1}{a_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{1}{a_1} & \frac{1}{a_2} & \ldots & \frac{1}{a_n} \end{vmatrix}.$$

Notre expression est équivalente à celle de Christiansen, mais elle a l'avantage de faire apparaître séparément chacun des termes $1/v_i$ de la somme. Toute étape en état de quasi-équilibre a son terme automatiquement éliminé car, bien que sa vitesse reste égale à celle des autres étapes et à celle de l'ensemble, $a_i \to \infty$, donc $1/a_i \to 0$ et comme le terme en facteur de $1/a_i$ reste fini, la lenteur correspondante tend vers zéro.

C'est par le changement du nombre des termes de lenteur que nous avons expliqué les changements de régime de première espèce dans les réactions de systèmes hétérogènes. Cette explication est analogue à celle qui rend compte du changement de molécularité, en fonction de la température par exemple dans des séquences d'étapes homogènes ou catalytiques.

Dans le cas d'une séquence simple ouverte, la même relation (9) reste valable, mais il ne faut conserver que les éléments de la diagonale principale de la matrice [K] ou de la matrice [A], tous les autres étant considérés comme nuls.

Réciproquement, lorsque la loi des lenteurs est applicable, il est possible de calculer la lenteur globale en déterminant indépendamment chaque lenteur $1/v_i$ par résolution successive du système des équations (7) dans laquelle toutes les étapes, sauf la $i^{\text{ième}}$, sont en quasi-équilibre :

Toutefois, si le calcul de la lenteur de chaque étape considérée comme seule en non-équilibre est toujours possible, il faut se garder d'en déduire que la lenteur de la transformation globale peut toujours être exprimée par la loi d'addition des lenteurs.

Nous avons vu que c'est possible lorsque les étapes sont réversibles et du premier ordre par rapport aux centres actifs.

On a alors un système d'équations linéaires. La loi peut éventuellement s'appliquer pour un ordre supérieur à 1, dans des séquences ouvertes seulement, si cet ordre est le même par rapport à tous les centres actifs des différentes étapes. Mais si par exemple certaines des étapes sont d'ordre 2 et d'autres d'ordre 1, la loi d'addition, sauf cas particuliers, n'est plus valable et l'expression de la lenteur globale qui demeure théoriquement calculable par la résolution complète du système des équations est donnée par une relation beaucoup plus complexe. Toutefois, des termes d'ordre nul ne sont pas un obstacle.

Moyennant ces restrictions, la « loi des lenteurs » est applicable lorsque les vitesses des étapes toutes égales entre elles à l'état quasi stationnaire, apparaissent comme le produit d'un terme proportionnel à une constante de vitesse par un facteur s'annulant à l'équilibre. Christiansen (6) a indiqué, à ce point de vue, l'analogie entre la diffusion à l'état stationnaire et une réaction chimique. Les transformations dans les systèmes hétérogènes qui sont le résultat d'une réaction isolée stœchiométriquement simple, mais constituée d'une séquence d'étapes comme l'adsorption de gaz sur des sites superficiels de solides, la pénétration à travers les interfaces à partir de ces sites, la diffusion, etc. peuvent, comme nous en avons donné de nombreux exemples [(9), (10)] répondre à ces conditions et suivre la loi des lenteurs.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) P. Barret, Conférences à la Société de Chimie physique (*J. Chim. Phys.*, 65, n° 5, 1968, p. 769).
(2) P. Barret, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 168.
(3) P. Barret, L. C. Dufour et Mme D. Delafosse, *6th Symposium on Reactiviiy of Solids*, John Wiley and Sons, New-York, 1968.
(4) M. Billy et G. Valensi, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 632.
(5) P. Barret, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 744.
(6) J. A. Christiansen, *Adv. Catalysis*, 5, 1953, p. 311.
(7) P. Barret, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 73.
(8) P. Barret et Mme D. Delafosse. *Bul. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 82.
(9) P. Barret, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 856.
(10) P. Barret, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 944.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel, 21-Dijon,
Côte-d'Or.)

CATALYSE. — *Stabilité thermique des centres protoniques d'une silice-alumine désaluminée.* Note (*) de M[lle] **Denise Barthomeuf**, transmise par M. Marcel Prettre.

Le traitement thermique d'une silice-alumine à des températures croissantes entraine des lois de variations identiques pour l'échange total de ses protons par les ions Na^+ et pour la formation d'oléfine à partir d'alcool isopropylique. Les deux propriétés sont associées à des centres protoniques dont la stabilité thermique est accrue quand le catalyseur a été obtenu par extraction d'aluminium.

La capacité d'échange des protons d'une silice-alumine par les ions sodium d'une solution aqueuse alcaline mesure une acidité protonique dont la force est déterminée par l'anion du sel alcalin utilisé. Les solutions de carbonate de sodium neutralisent toutes les forces acides qui existent sur une silice-alumine.

Cette méthode de dosage permet d'obtenir la valeur d'une acidité mesurée en milieu aqueux qui est donc caractéristique des sites acides existant en présence d'eau. Les résultats exposés ici illustrent une telle application.

Ils concernent l'étude de la capacité d'échange de deux catalyseurs par les ions Na^+ d'une solution de carbonate de sodium et celle des propriétés déshydratantes des mêmes solides vis-à-vis de l'isopropanol. La décomposition de l'alcool en oléfine et eau entraîne une réhydratation de la surface ce qui justifie la comparaison des deux séries de résultats. La variation de ces deux propriétés a été suivie en fonction de la température d'un traitement thermique préalable des silices-alumines. Celui-ci est conduit pendant 15 h sous courant d'azote ou d'air.

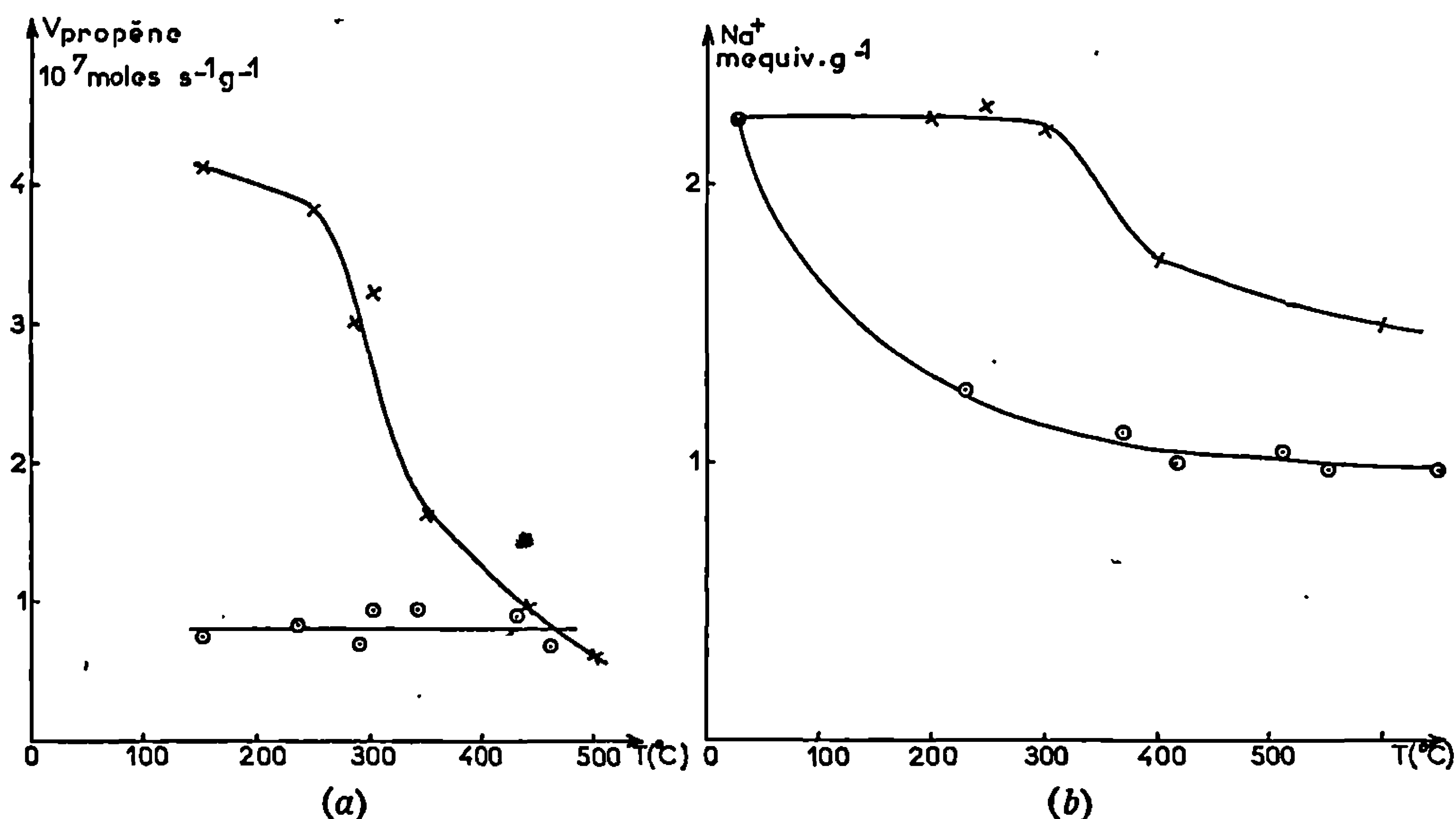
La déshydratation de l'isopropanol est suivie à 150° par la détermination de la vitesse de formation du propène exprimée en moles.$s^{-1}.g^{-1}$. La figure 1 *a* donne les valeurs obtenues. La capacité d'échange est exprimée en méquiv. de Na^+ fixé par gramme de solide. Les résultats sont reportés sur la figure 1 *b*.

En ce qui concerne le catalyseur industriel K-14 la quantité d'ions Na^+ fixée par échange décroît très rapidement dès que le solide est chauffé. Elle varie ensuite assez peu, de même que la vitesse de formation du propène, pour les températures de traitement comprises entre 150 et 500-600°. Par contre, la silice-alumine désaluminée K-14-2 ([1]) ne subit de variations importantes de ces deux grandeurs que lorsque la température de chauffage atteint 250-300°. Au-delà de 400° les deux propriétés sont à nouveau beaucoup moins sensibles aux traitements thermiques

auxquels le solide est soumis. De plus, les courbes de la figure montrent que le catalyseur le moins actif est aussi celui qui possède la plus faible capacité d'échange.

Il peut être tiré de ceci deux conclusions essentielles.

Tout d'abord la formation du propène est associée à l'acidité protonique mesurée par échange avec la solution de carbonate de sodium. Il doit être noté à ce sujet que l'échange avec des solutions de chlorure



(*a*) Variation de la vitesse de déshydratation de l'isopropanol en fonction de la température d'un traitement thermique préalable.

(*b*) Variation de la capacité d'échange par les ions sodium en fonction de la température d'un traitement thermique préalable.

○ catalyseur K-14; × catalyseur K-14-2 (désaluminé).

ou d'acétate de sodium, qui ne dose que l'acidité protonique forte, ne donne pas, avec l'augmentation de la température du traitement thermique, des courbes comparables à celles de la figure 1 *b*. Une autre forme d'acidité protonique déterminée en milieu anhydre varie avec la température de traitement préalable d'une façon encore différente ([2]). La formation d'oléfine ne peut donc être reliée, parmi les acidités citées, qu'à la seule acidité protonique impliquée dans l'échange total des protons par les ions sodium de la solution de carbonate.

D'autre part, les courbes de la figure permettent de comparer l'évolution et la stabilité des deux solides au cours du chauffage. Elles montrent que, en ce qui concerne des propriétés déterminées en présence d'eau, le catalyseur désaluminé conserve jusqu'à 250-300° une stabilité bien plus grande que la silice-alumine industrielle. Cette conclusion confirme les

résultats de l'étude de la déshydratation-réhydratation des solides. Il avait été montré que le comportement des catalyseurs diffère très nettement selon qu'ils ont été ou non désaluminés ([2]).

(*) Séance du 4 mai 1970.

([1]) D. BARTHOMEUF, D. BALLIVET, R. DEVAUX et Y. TRAMBOUZE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1495.

([2]) D. BARTHOMEUF et D. BALLIVET, *Journées Étude Solides finement divisés*, Saclay, 1967, p. 227.

(*Laboratoire de Chimie industrielle,*
Faculté des Sciences,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude dé l'interphase cuivre-solution aqueuse de sulfate de potassium; influence du domaine de polarisation sur la forme des courbes admittance-potentiel et intensité-potentiel.* Note (*) de MM. **Paul Champion**, **Guy Crespy** et **Jean Royon**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre l'influence prépondérante de l'adsorption et de l'oxydation de l'hydrogène sur les courbes admittance-potentiel et intensité-potentiel.
En milieu neutre la réaction d'adsorption met en jeu environ 100 $\mu C.cm^{-2}$ pour des potentiels cathodiques inférieurs à — 1,2 V/E.C.S. Les perturbations observées sur les courbes I(E) et les modifications du domaine de polarisation par suite de l'établissement d'un potentiel mixte montre que cette adsorption semble s'accompagner d'une absorption par l'électrode.

Les mesures d'admittance du système électrochimique : électrode de cuivre-solution aqueuse de sulfate de potassium ont été réalisées sur des microélectrodes sphériques en utilisant la méthode préconisée par J. Clavilier [1]. L'électrode d'étude est soumise à une polarisation variant linéairement en fonction du temps à laquelle est superposée une tension sinusoïdale de faible amplitude (10 mV efficace). Les réponses en courant du système électrode-solution aux deux perturbations permettent, d'une part le tracé des courbes intensité-potentiel et, d'autre part, la mesure de l'admittance (directement proportionnelle à l'intensité alternative) qui sous certaines conditions expérimentales est égale à la capacité différentielle.

Les microélectrodes de cuivre sont préparées suivant la technique décrite par M. Costa [2] à partir de fil de cuivre de pureté supérieure à 99,99 % dont l'extrêmité est fondue sous atmosphère d'hydrogène par rayonnement d'un filament de tungstène chauffé par effet Joule.

On forme ainsi des microélectrodes sphériques lisses.

En milieu neutre de sulfate de potassium décimolaire, l'oxydation de l'eau sur électrode de cuivre se produit au potentiel de — 0,2 V/E. C. S., sa réduction vers — 1,2 V/E. C. S., ces deux potentiels constitueront donc les bornes du domaine de polarisation.

Une polarisation trop anodique entraîne un dégagement d'oxygène et la formation sur l'électrode d'une couche d'oxyde non réductible électrochimiquement.

Les mesures dont nous présentons les résultats ont été effectuées en solution agitée désaérée par barbotage d'azote et conservée sous atmosphère inerte.

L'examen de la figure 1 permet de remarquer que les courbes obtenues en balayage cathodique puis anodique du potentiel ne sont en aucune partie

du domaine de polarisation superposables qu'il s'agisse de courbeI (E) ou Y(E). Ceci rend délicat la détermination du domaine de potentiel dans lequel l'électrode pourrait être idéalement polarisée.

Les pics qui apparaissent habituellement sur les courbes I(E) lorsque les réactions d'adsorption et d'oxydation de l'hydrogène sont rapides et même moyennement réversibles sur des métaux tels que l'or, le platine et le palladium ([3]) ne sont pas observées dans le cas du cuivre.

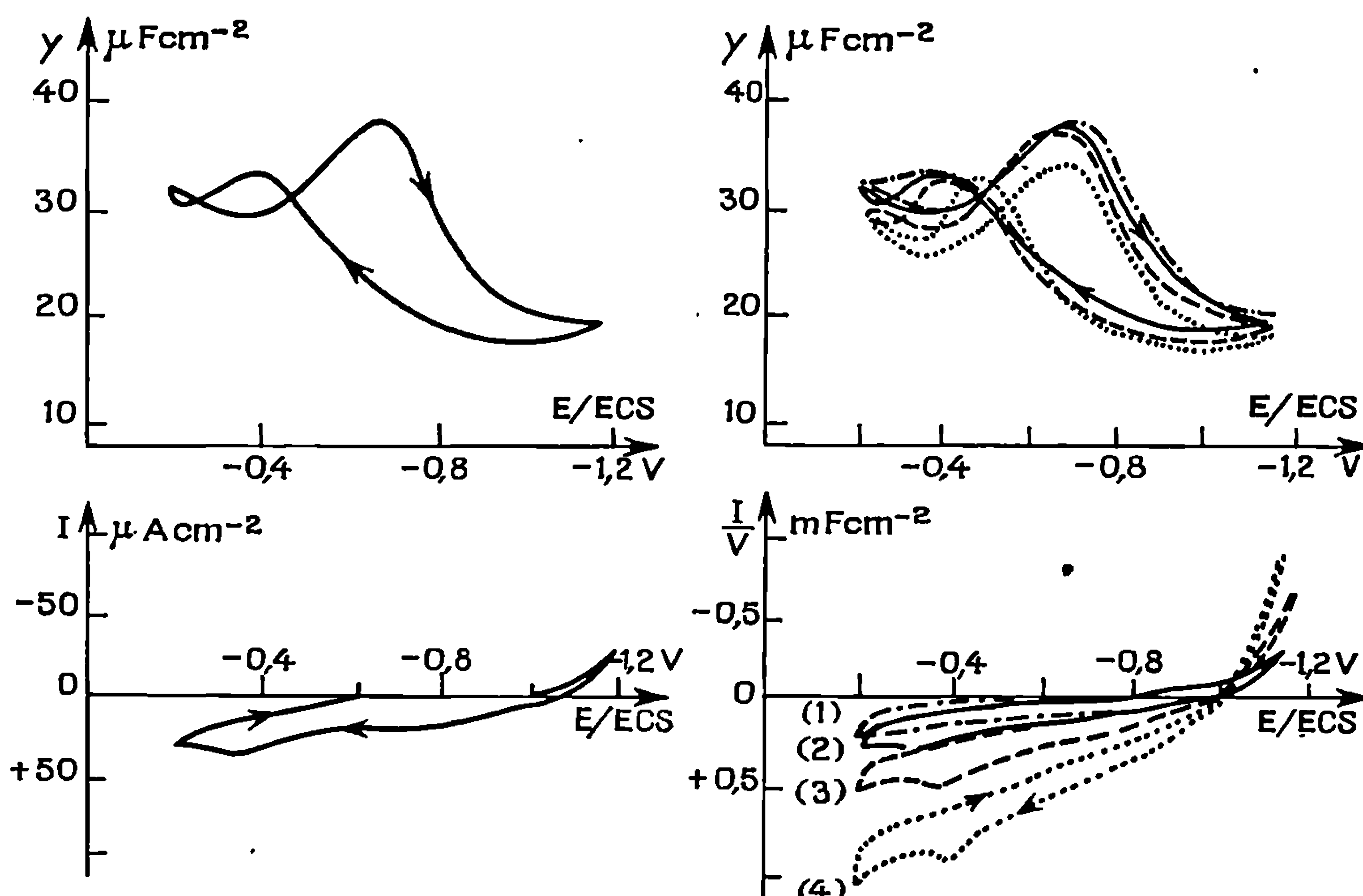


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes Y(E) et I(E).
Solution agitée de K_2SO_4 0,1 M, F = 133 Hz, v = 0,125 V.s⁻¹.

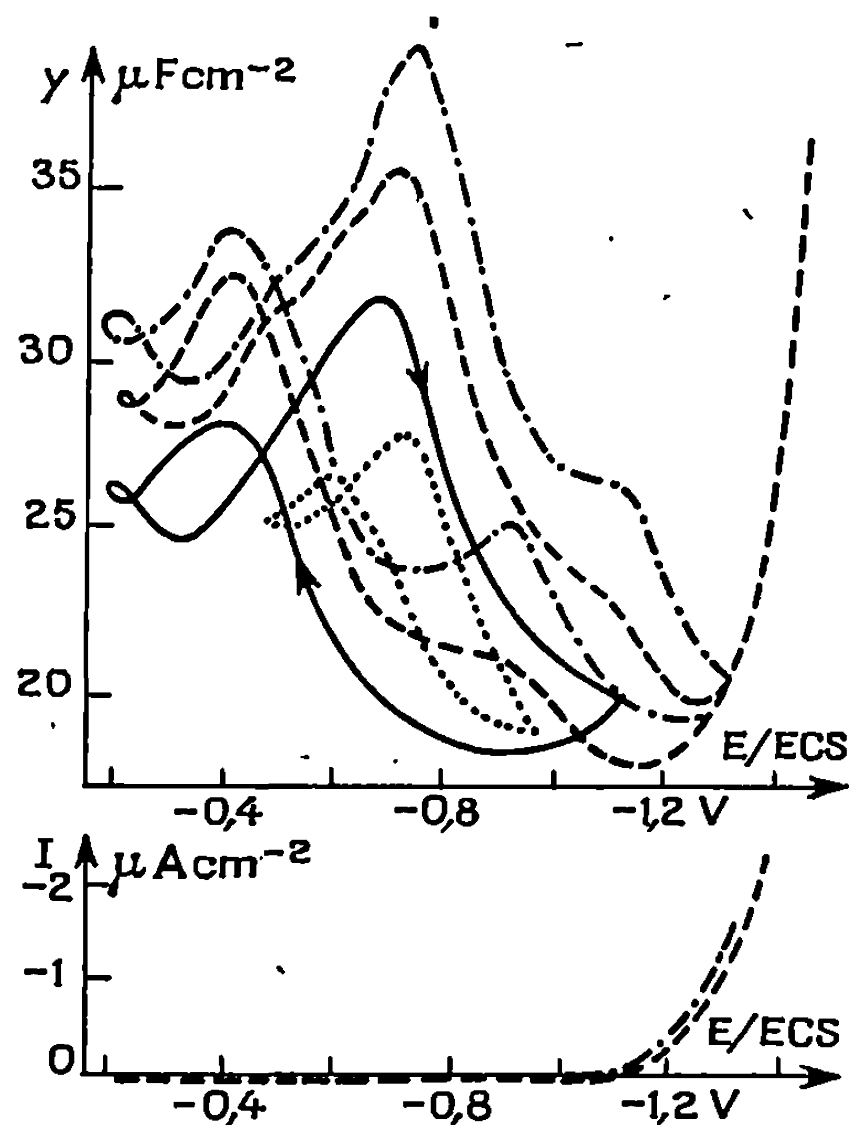
Fig. 2. — Influence de la vitesse de balayage sur les courbes Y(E) et I/v(R), solution agitée de K_2SO_4 0,1 M, F = 133 Hz.
Courbes : (1) v = 0,31 V.s⁻¹; (2) v = 0,12; (3) v = 0,06; (4) v = 0,03.

En balayage anodique on constate cependant un courant dû, semble-t-il, à l'oxydation d'hydrogène adsorbé. Il est alors possible de supposer que les bosses sur les courbes Y(E) soient dues en milieu neutre, à des réactions d'adsorption et d'oxydation d'hydrogène très réversibles.

La variation des valeurs d'admittance observée au potentiel où apparaissent ces bosses en fonction de la fréquence ou de la vitesse de balayage du potentiel confirme l'hypothèse précédente.

L'intensité est sensiblement à peu près indépendante de la vitesse de balayage v pour des réactions lentes, donc le rapport I/v diminue lorsque la vitesse augmente. C'est ce que nous avons observé figure 2 en traçant les courbes $I/v = f(E)$ pour différentes vitesses de balayage quel qu'en soit le sens.

Cependant, il faut remarquer que la différence des quantités d'électricité mises en jeu lors du balayage anodique est sensiblement constante quelle que soit la valeur du rapport I/ν. Ces quantités d'électricité sont mises en évidence à l'aide des courbes I(E) donc I(t), ce qui indique en général une réaction rapide. Il semble donc que nous soyons en présence de deux réactions simultanées :



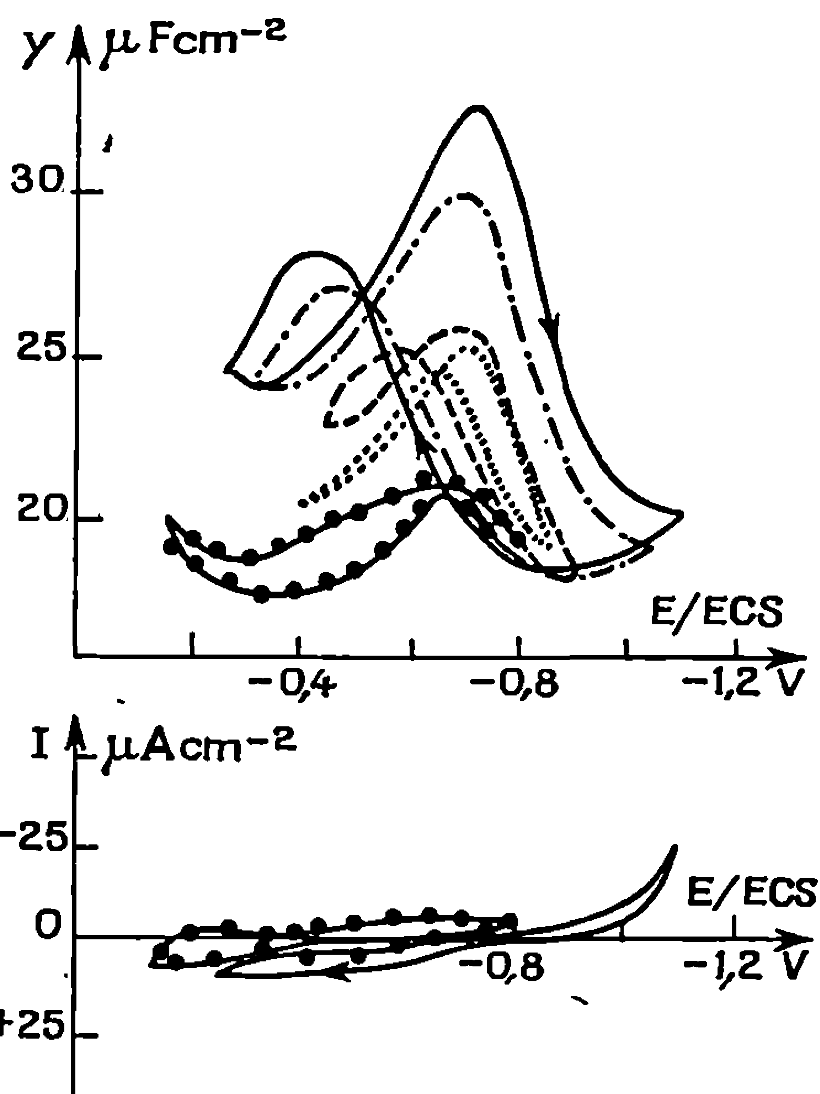


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Influence du potentiel de la borne cathodique sur les courbes Y(E) et I(E).
Solution agitée de K_2SO_4 0,1 M, F = 133 Hz, v = 0,12 V.s^{-1}.

— une réaction assez rapide se produisant en balayage anodique après un dégagement d'hydrogène sur l'électrode que l'on peut attribuer à l'oxydation de l'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode. La différence des quantités d'électricité mises en jeu entre les balayages cathodiques et anodiques dans le domaine de potentiel compris entre — 0,2 et — 1 V/E. C. S., montre que l'oxydation complète de l'hydrogène adsorbé nécessite environ 100 μC.cm^{-2} puisque pour des vitesses de balayage inférieures à 250 mV.s^{-1} cette quantité d'électricité reste constante.

— une réaction lente, indépendante du sens et de la vitesse de balayage fournissant un courant anodique constant. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'oxydation de l'hydrogène absorbé par le cuivre lorsque la polarisation de l'électrode est suffisamment cathodique et surtout lors de la préparation des électrodes. Cet hydrogène rediffuserait ensuite du sein du métal vers la surface de l'électrode. L'oxydation de l'hydrogène est une

réaction généralement rapide, mais dans ce cas, la cinétique du phénomène serait contrôlée par la diffusion de l'hydrogène, étape lente du processus.

Les courbes théoriques tension-pH ([4]) ne prévoient pas d'oxydation de l'eau avant + 0,65 V/E. C. S. en milieu neutre. Dans notre étude la décomposition de l'eau est rendue possible dès — 0,1 V/E. C. S., ce qui peut s'expliquer en considérant la présence de deux systèmes Cu/H_2O et H_2/H_2O présentant un potentiel mixte.

L'amplitude du domaine expérimental de polarisation cathodique modifie considérablement l'allure des courbes, ce qui confirme l'influence de l'hydrogène; en effet, lorsque la polarisation cathodique est supérieure à — 1,2 V/E. C. S., on constate un accroissement des deux bosses observées sur la courbe $Y = f(E)$ (*fig.* 3).

D'autre part, pour une borne cathodique donnée, il faut effectuer plusieurs cycles de balayage de potentiel pour obtenir des valeurs reproductibles d'admittance. Malgré cet accroissement des bosses, la différence des quantités d'électricité entre les balayages anodiques et cathodiques prise entre — 0,2 et — 1 V/E. C. S. reste voisine de 100 $\mu C.cm^{-2}$.

Il suffit donc d'une polarisation cathodique de — 1,2 V/E. C. S. pour obtenir la réaction complète d'adsorption de l'hydrogène.

Lorsque la borne cathodique est déplacée à partir de — 1,2 V vers les potentiels plus anodiques (*fig.* 4), la valeur de l'admittance aux deux maximums diminue fortement et l'on observe simultanément le déplacement de la bosse obtenue en balayage anodique vers le potentiel de celle obtenue en balayage cathodique.

La quantité d'électricité correspondant au courant d'oxydation diminue fortement avec le déplacement vers les potentiels anodiques de la bosse cathodique, ce qui semble dénoter une adsorption incomplète de l'hydrogène.

Lorsque le domaine de polarisation est compris entre — 0,3 et — 0,85 V/E. C. S., les perturbations dues à l'hydrogène adsorbé ne sont plus sensibles et l'électrode se rapprocherait de l'état de polarisation idéale.

Après des polarisations constantes de plusieurs heures à des potentiels anodiques tels que les réactions faisant intervenir le métal soient thermodynamiquement impossibles, les courbes obtenues font apparaître une vague de réduction vers — 0,8 V/E. C. S. semblable à celle que l'on observe en milieu acide pour les ions H^+.

Ce dernier phénomène vient donc corroborer notre hypothèse.

(*) Séance du 6 avril 1970.

([1]) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 19.
([2]) M. Costa, *Thèse Doct.*, Paris, 1963.
([3]) J. Clavilier, *Thèse Doct.*, Paris, 1968.
([4]) M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin*, 75-*Paris*, 3e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude expérimentale en fonction du pH de la réduction de l'oxygène sur l'or.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay**, **Claude Bernard**, **Gérard Magner** et **Michel Savy**, présentée par M. Georges Champetier.

Les courbes courant-potentiel relatives à la réduction de l'oxygène sur l'or sont obtenues en fonction du pH, en régime pseudo-stationnaire avec des électrodes d'or préalablement réduites. Ces courbes peuvent être représentées par des droites de Tafel qui convergent vers une valeur i_0 du courant au potentiel réversible. Ce résultat est compatible avec une étape limitative indépendante du pH.

De nombreux auteurs ont étudié la réduction de l'oxygène sur l'or aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu acide, les résultats variant en fonction de l'oxyde superficiel formé [(1) à (10)].

Gnamamuthu et Petrocelli (9) ont utilisé des surfaces d'or préréduites et observé une variation continue de la pente de Tafel de pH 6 à 14. Cette variation est interprétée par un changement de mécanisme, tandis que le potentiel à courant nul est attribué à un potentiel mixte.

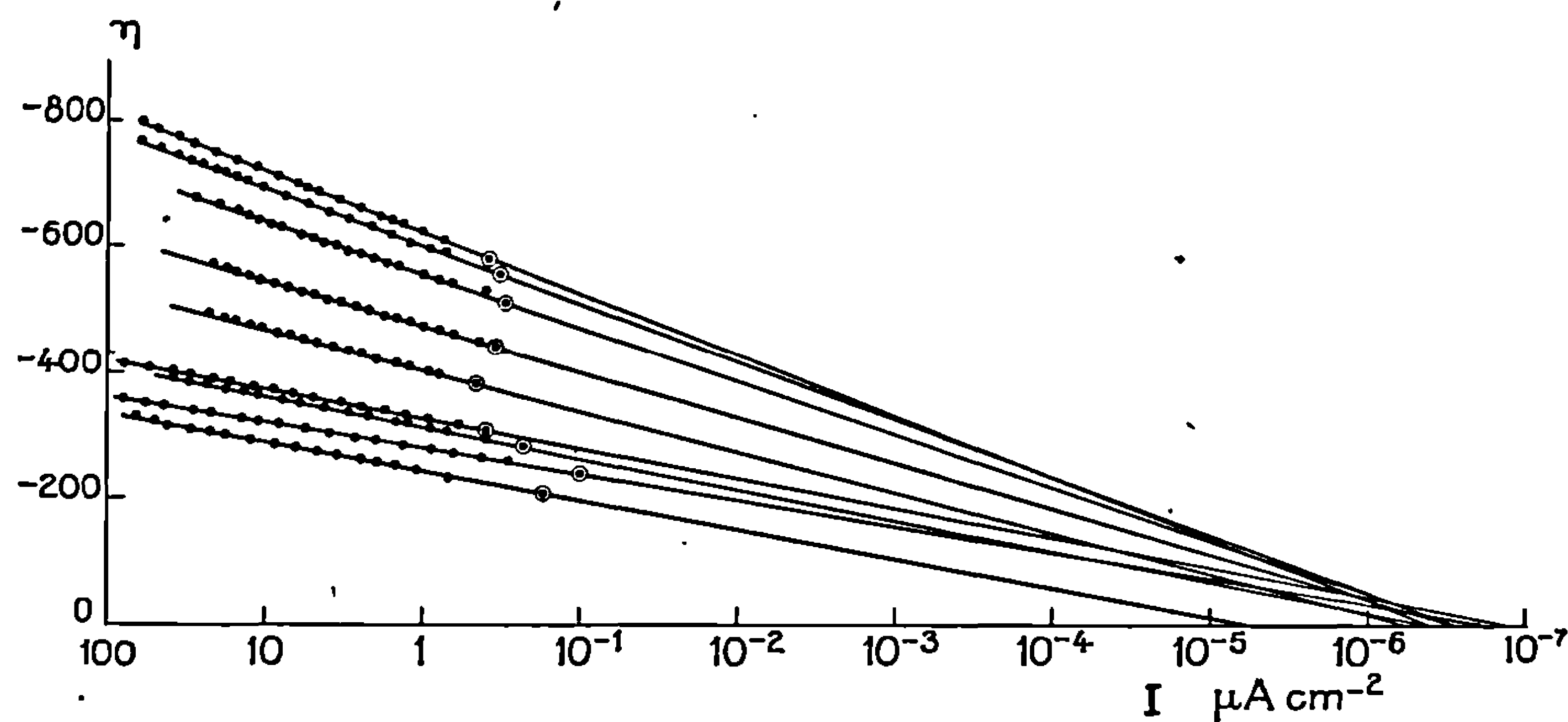
D'après la théorie de Levich (11), si la surface de l'électrode reste inchangée (dénuée d'oxyde ou d'espèces adsorbées spécifiquement), le courant d'échange est uniquement fonction de la densité électronique dans les bandes d'énergies du métal au voisinage du niveau de Fermi et de l'énergie de repolarisation du solvant. Si cette énergie est indépendante du pH, pour une étape limitative donnée du mécanisme de réduction à quatre électrons, le courant d'échange doit être invariant.

En général (1), le potentiel réversible à 4 électrons n'est pas observé. Ce résultat est interprété par une réaction d'oxydation de l'eau oxygénée formée comme intermédiaire. Le courant d'échange théorique ne peut alors être obtenu que par extrapolation des courbes courant-potentiel.

L'électrode est un barreau d'or de 4 mm de diamètre fretté dans une enveloppe de « téflon ». La partie active électrochimiquement est polie mécaniquement sur alumine, layée, dégraissée, lavée à l'acide sulfurique concentré et à l'eau bidistillée. Dans une cellule annexe, l'électrode est polarisée cathodiquement au dégagement d'hydrogène dans la solution d'étude pendant 5 mn. La contre-électrode en or est traitée comme l'électrode d'étude.

Les solutions sont préparées comme il est décrit dans un travail antérieur (12). Dans le tableau figurent les composés utilisés pour la préparation des solutions. La concentration molaire en sel ou en acide est de 0,2. La force ionique varie d'une solution à l'autre, cependant à un pH donné, des solutions de forces ioniques différentes donnent des valeurs expérimentales identiques à condition de rester dans le domaine des solutions concentrées (supérieures à 0,1 M).

Un circuit potentiostatique classique est utilisé. Toutes les expériences sont réalisées à 25,1°C. Tous les potentiels sont contrôlés par rapport à une électrode au calomel saturé. Ils sont calculés par rapport au potentiel réversible E_R de l'oxygène dans le milieu considéré. La vitesse de balayage des potentiels (0,14 mV.s^{-1}) est suffisamment lente pour que les courbes courant-potentiel soient assimilables à des courbes stationnaires.



Les courbes courant-potentiel sont observées dans un domaine de potentiel où la diffusion des espèces réagissantes n'est pas le phénomène limitatif. Dans tous les cas, elles sont représentées par des droites de Tafel (*fig.*) qui convergent à la valeur du potentiel théorique E_R de l'électrode d'oxygène. On peut définir un courant d'échange i_0 correspondant au courant théorique au potentiel E_R. i_0 est compris entre 10^{-13} et 10^{-12} A.cm^{-2} (valeur moyenne : 4.10^{-13} A.cm^{-2}).

Cette valeur constante de i_0 montre que l'état de surface de l'or est indépendant du pH à des potentiels anodiques compatibles avec l'absence de film d'oxyde. En particulier, le recouvrement d'espèces adsorbées spécifiquement, diminue aux potentiels anodiques.

Le courant d'échange apparent I_0 au potentiel à courant nul est également constant (4.10^{-7} A.cm^{-2}).

Si un balayage anodique est effectué à partir du potentiel de repos de l'électrode, le courant anodique reste sensiblement constant (environ 4.10^{-7} A.cm^{-2}) tant que la formation d'oxyde anodique n'intervient pas. Cette valeur de l'intensité du courant est approximativement égale à I_0.

En écrivant l'égalité des courants anodiques et cathodiques au potentiel à courant nul, on obtient la relation indépendante du pH :

$$I_0 = i_0 \exp - 2,3 \frac{\eta_0}{p}. \quad \text{(A)}$$

D'autre part, les relations entre η_0, p et le pH sont linéaires,

(B) $$\eta_{0\,(\mathrm{mV})} = -615 + 27\,\mathrm{pH},$$

(C) $$p = 103 - 4{,}5\,\mathrm{pH}.$$

Ces résultats s'interprètent par un mécanisme réactionnel dont l'étape limitative est indépendante du pH. Les variations de p et η_0 en fonction du pH doivent permettre d'en préciser la nature.

TABLEAU.

pH.	E_R/E.C.S.	E_0/E.C.S.	$\eta_0 \mp 10$ mV.	$p \mp 5$ mV.	Solutions.
0,4	+960	+380	—580	95	H_2SO_4
1,3	+905	+420	—555	89	H_3PO_4
4,25	+730	+220	—510	85	KH_2PO_4
6,7	+585	+190	—440	75	HK_2PO_4 / K_2HPO_4
9,1	+445	+ 65	—380	65	K_2HPO_4
11,5	+305	— 0,5	—300	45	K_2HPO_4 / K_3PO_4
12,3	+255	— 25	—280	45	K_3PO_4
13,3	+195	— 40	—235	41	KOH 0,1 N
14	+155	— 50	—205	45	KOH N

E_R/E.C.S. = 1,288 — 0,059 pH — 0,246; E_0/E.C.S. = potentiel à courant nul mesuré; $\eta_0 = E_0 - E_R$; p : pente de Tafel en millivolt par décade.

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) J. P. HOARE, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 203.
(2) A. T. KRASIL'SHCHIKOV, *Zh. Fiz. Khim.*, 23, 1949, p. 322; 26, 1952, p. 216.
(3) M. A. GENSHAW, A. DAMJANOVIC et Jo'M. BOCKRIS, *J. Electroanal. Chem.*, 15, 1967, p. 163-180.
(4) N. WATANABE et M. A. V. DEVANATHAN, *J. Elect. Soc.*, 111, 1964, p. 615.
(5) D. H. EVANS et J. J. LINGANE, *J. Electroanal. Chem.*, 6, 1963, p. 283.
(6) A. U. AKOPYAN, *Zh. Fiz. Khim.*, 33, 1958, p. 1625.
(7) B. G. PODLIBNER, L. N. NEKRASOV, *Elektrokhimia*, 5, nº 3, 1969, p. 340.
(8) G. BIANCHI, F. MAZZA et T. MUSSINI, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 1509.
(9) D. S. GNANAMUTHU et J. V. PETROCELLI, *J. Electrochem. Soc.*, 114, nº 10, 1967, p. 1036.
(10) J. J. Mc DONALD et B. E. CONWAY, *Proc. Roy. Soc.*, A, 269, 1963, p. 419.
(11) V. G. LEVICH, *Advances in electrochemistry*, Ed. P. Delahay, Intersciences, 4, 1966.
(12) C. BERNARD, *Electrochimica Acta*, 14, 1969, p. 143.

(Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.)

PHOTOCHIMIE. — *Phosphorescence de certains photosensibilisateurs de spiropyrannes photochromiques : dérivés ortho substitués de l'acétophénone.* Note (*) de MM. **Claude Balny**, **Michel Mossé**, **Charles Audic** et **Alain Hinnen**, présentée par M. Ivan Peychès.

Les auteurs ont étudié systématiquement la phosphorescence de dérivés ortho substitués de l'acétophénone. Les résultats sont discutés en termes de nature électronique des transitions impliquées. Une corrélation entre la phosphorescence et la nature du substituant est mise en évidence.

Dans le cadre de travaux en cours sur le photochromisme sensibilisé des spiropyrannes, nous avons étudié systématiquement la phosphorescence de l'acétophénone et de certains de ses dérivés de substitution sur le cycle aromatique. La connaissance quantitative et comparative des spectres d'absorption et de phosphorescence des sensibilisateurs peut nous permettre d'établir une corrélation entre ces caractéristiques spectrales et le rendement de photochromisme sensibilisé des spiropyrannes. Les résultats de cette corrélation seront publiés par ailleurs ([1]). De nombreux travaux isolés ([2]) ont déjà été effectués sur la phosphorescence des composés carbonylés, mais l'étude globale, dans nos conditions de milieu, s'est révélée indispensable, de manière à donner une interprétation cohérente du mécanisme de la photosensibilisation des spiropyrannes photochromiques. Dans cette première Note, ne seront exposés que les résultats obtenus sur les dérivés ortho substitués suivants : F, OH, NH_2 acétophénones. Les données spectrales relatives à l'acétophénone ne seront indiquées qu'à titre comparatif.

1. Données expérimentales. — Les produits commerciaux ont été purifiés et contrôlés de la manière suivante : l'acétophénone est distillée sous pression réduite; les fluoro-2 et amino-2 acétophénones sont des produits « Fluka » de qualité « purissimum » dont la pureté a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur. En ce qui concerne l'hydroxy-2 acétophénone, nous avons constaté, par C. P. V. préparative et R. M. N., que le produit commercial contenait une forte quantité de phénol. Le produit a été purifié par formation intermédiaire d'oxime, ce qui a permis d'extraire le phénol. La pureté du produit final a été vérifiée par C. P. V. Nous avons vérifié que les solvants utilisés n'émettent pas de phosphorescence parasite.

Les spectres d'absorption ont été mesurés à + 20°C sur un spectrophotomètre « Perkin-Elmer », type 402; la phosphorescence est enregistrée à 77°K sur un spectrophosphorimètre « Aminco-Keirs », associé à un oscilloscope « Hewlett-Packard ».

2. Résultats et discussion. — Des travaux antérieurs ont montré que, dans le cas des dérivés de l'acétophénone, la position relative des

bandes $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ est influencée par la nature et la position du substituant [(2), (3), (4)]. D'après les résultats que nous avons obtenus et qui sont résumés dans le tableau, on peut classer les composés étudiés en deux groupes :

a. L'acétophénone et la fluoro-2 acétophénone, qui ont une phosphorescence à caractère $n\pi^*$ très prononcée, mais peu influencée par la polarité du solvant.

TABLEAU.

Solvants / Dérivés	E.P.A (5.5.2)			MCH. I P (2.1)			
	Toutes les λ sont à ± 5 nm	Φ	τ	λexc	λem	Φ	τ
Acétophénone	DO 1,3 — Ip 10	1	< 0,1	285 325	385 415 440 470	1	< 0,1
F-2Ac	1 — 2	0,2	< 0,1	285 325	390 415 440 470	0,05	< 0,1
OH-2Ac	1 — 10^{-3}	non mesurable		≃310	≃450	non mesurable	
NH$_2$-2Ac	0,6 — 10^{-2}	0,005	2,5	≃370	≃515		
	200 300 400 500 λnm						

Absorption (————), excitation (.........) et émission (——·——) de phosphorescence des différents composés dans l'éther/isopentane/éthanol et le méthylcyclohexane/isopentane. Les valeurs de rendement quantique Φ ont été déterminées à titre indicatif d'après C. A. Parker dans *Photoluminescence of solutions*, Éd. Elsevier. τ est le temps de vie en secondes (± 0,1 s).

b. Les amino-2 et hydroxy-2 acétophénones, qui ont une phosphorescence très faible ou nulle.

a. Acétophénone et fluoro-2 acétophénone. — Ces deux composés ont un comportement tout à fait analogue, aussi bien en émission qu'en absorption. Les bandes d'absorption à 250 et 280 nm peuvent être attribuées à une transition $\pi\pi^*$ du noyau aromatique, alors que la bande de faible intensité à 325 nm a un caractère $n\pi^*$ localisé sur le groupement carbonyle. Les spectres de phosphorescence présentent des bandes dont la structure

vibrationnelle nette est celle du groupement C=O ($\Delta\nu = 1600$ cm^{-1}). La durée de vie de phosphorescence n'a pu être déterminée avec précision sur notre appareillage, mais elle est inférieure ou égale à 0,1 s. Aucune modification de l'émission en fonction de la polarité du solvant n'est observée, alors qu'il existe un déplacement bathochrome de la transition $S_0 \rightarrow S_{1\pi\pi^*}$ lorsque l'on passe d'un solvant polaire à un milieu moins polaire. Nous pouvons donc penser, comme un certain nombre d'auteurs [(3), (4), (5)] que les niveaux $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$ sont très proches, avec cependant un caractère $n\pi^*$ prononcé pour le triplet émissif. Le caractère électro-accepteur du fluor engendre un léger déplacement bathochrome de l'émission $T_{n\pi} \rightarrow S_0$ lorsque l'on passe de l'acétophénone à la fluoro-2 acétophénone ($\Delta h\nu = 3$ nm).

b. Hydroxy-2 et amino-2 acétophénones. — Ces deux composés émettent des phosphorescences de très faible intensité dont il ne nous a pas été possible en général de déterminer les durées de vie. Toutefois, dans le cas de l'amino-2 acétophénone en solvant EPA, une émission a été mise en évidence à 445 nm par excitation à 350 nm. Cette émission de longue durée de vie (2,5 s) peut être attribuée à une transition $T_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$, l'excitation correspondant également à une transition $S_0 \rightarrow S_{1\pi\pi^*}$. En milieu non polaire, pour ce même composé, on observe une émission très faible à 515 nm avec excitation à 370 nm dans la bande $S_0 \rightarrow S_{1\pi\pi^*}$.

Dans le cas de l'hydroxy-2 acétophénone, l'émission très faible peut être située vers 450 nm dans les deux solvants étudiés. Cette quasi-absence de phosphorescence (3) pour ces deux composés peut être interprétée par l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire avec l'oxygène du groupement carbonyle. La désactivation aurait lieu essentiellement depuis le premier niveau singulet excité du tautomère qui serait du type transfert de charge (6). Cette désactivation non radiative s'observe surtout dans les milieux non polaires; si la polarité augmente, la liaison hydrogène est rompue par interaction avec le solvant, ce qui permet l'observation d'une certaine phosphorescence comme pour l'amino-2 acétophénone. Dans ce cas, nous devons noter que le niveau triplet émissif a une énergie plus faible que pour le dérivé non substitué. Cet abaissement de l'énergie des transitions $\pi\pi^*$ par substitution de groupements électrodonneurs, déjà notée par d'autres auteurs dans le cas des dérivés ortho substitués de la benzophénone (7), s'accompagne d'une augmentation de l'énergie des transitions $n\pi^*$ qui sont en général masquées.

Dans le cas de l'hydroxy-2 acétophénone, nous avions initialement observé dans les milieux EPA et MCH/IP, par excitation à 280 nm, des émissions à 380 ($\tau = 2,2$ s) et 430 nm ($\tau = 0,3$ s) respectivement que nous avons identifiées comme étant dues à la phosphorescence du phénol. Nous avons purifié le produit comme indiqué plus haut, et cette émission a, dès lors, complètement disparu.

Les résultats concernant les dérivés méta et para substitués seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) M. Mossé, *3rd I. U. P. A. C. Symposium on Photochemistry*, Saint-Moritz, juillet 1970.
(2) T. Takemura et H. Baba, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1969, p. 2756 et autres publications citées dans cet article.
(3) G. Porter et P. Suppan, *Trans. Faraday Soc.*, 62, n° 528, 1966, p. 3375.
(4) D. R. Kearns et W. A. Case, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, n° 22, 1966, p. 5087.
(5) C. A. Parker et T. A. Joyce, *Trans. Faraday Soc.*, 65, n° 563, 1969, p. 2823.
(6) A. A. Lamola et L. J. Sharp, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 2634.
(7) A. Beckett et G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 59, n° 489, 1963, p. 2051.

(C. B. : *Institut de Biologie physicochimique,*
Service de Biospectroscopie,
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e;
M. M., C. A. et A. H. : *Compagnie de Saint-Gobain,*
Services de Recherche,
B. P. n° 8,
92-*Antony, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Détection, par l'effet Mössbauer, de la mise en ordre des interstitiels au cours du vieillissement à 40°C d'une martensite fer-azote.* Note (*) de MM. JACQUES FOCT et JEAN-MARIE GÉNIN, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par effet Mössbauer d'une martensite à l'azote (9,5 at.N pour 100 at.Fe) a permis de déceler, dès 40°C, la mise en ordre des interstitiels. L'évolution des types d'environnement des atomes de fer est interprétée.

P. A. Flinn et l'un d'entre nous avons fourni récemment une explication satisfaisante du vieillissement, entre 0 et 20°C, de la martensite fer-carbone [(1), (2)]. Les divergences entre ce travail et ceux de P. M. Gielen et R. Kaplow (3), M. Ron et coll. (4), T. Moriya et coll. (5) sont dues au fait que les martensites étudiées par ces derniers auteurs étaient déjà vieillies. Ceci nous a conduits à entreprendre l'étude des martensites fer-azote.

Nous utilisons un spectromètre « Elron » à accélération constante, une source de ^{57}Co dans une matrice de palladium, des échantillons de fer de 25 μm d'épaisseur traités à 650°C dans le mélange ammoniac-hydrogène. La transformation martensitique s'effectue dans un cryostat Mössbauer à trempe rapide (2), après arrêt à la température ambiante à laquelle l'échantillon est entièrement austénitique. Les spectres sont obtenus à 77°K après des périodes de maintien à la température choisie.

Les spectres de la figure 1 montrent l'évolution qui se produit à 40°C. Les pics centraux dus à l'austénite restent inchangés et s'interprètent comme dans l'austénite au carbone [(2), (3)]. D'autre part, les pics de la phase magnétique constituent six groupes (de I à VI), correspondant chacun à une même transition nucléaire et comportant jusqu'à cinq pics, provenant d'environnements d'atomes de fer différents et dont la hauteur varie selon le traitement thermique.

Nous supposons que tout site octaédrique d'une martensite occupé par un interstitiel devient, de ce fait, régulier (*fig.* 2). Cette hypothèse, déjà justifiée pour les martensites de carbone, comme le montrent les mesures d'intensité de raies de diffraction de rayons X (7) et l'effet Mössbauer (2), avait été émise par Jack (6) lors de son étude du nitrure $Fe_{16}N_2$. Les six atomes de fer se trouvant aux sommets de l'octaèdre sont alors indiscernables (*fig.* 3) par effet Mössbauer.

Les positions de pics ν_i, le champ hyperfin H_e, le déplacement isomérique δ et une évaluation approximative de la contribution quadru-

polaire sont rassemblés dans le tableau et correspondent à cinq types d'environnement du fer appelés classes A, A′, A″, B et C.

Les quatre classes d'atomes de fer du spectre 1 (*d*) s'interprètent en supposant les atomes d'azote distribués au hasard dans la solution solide

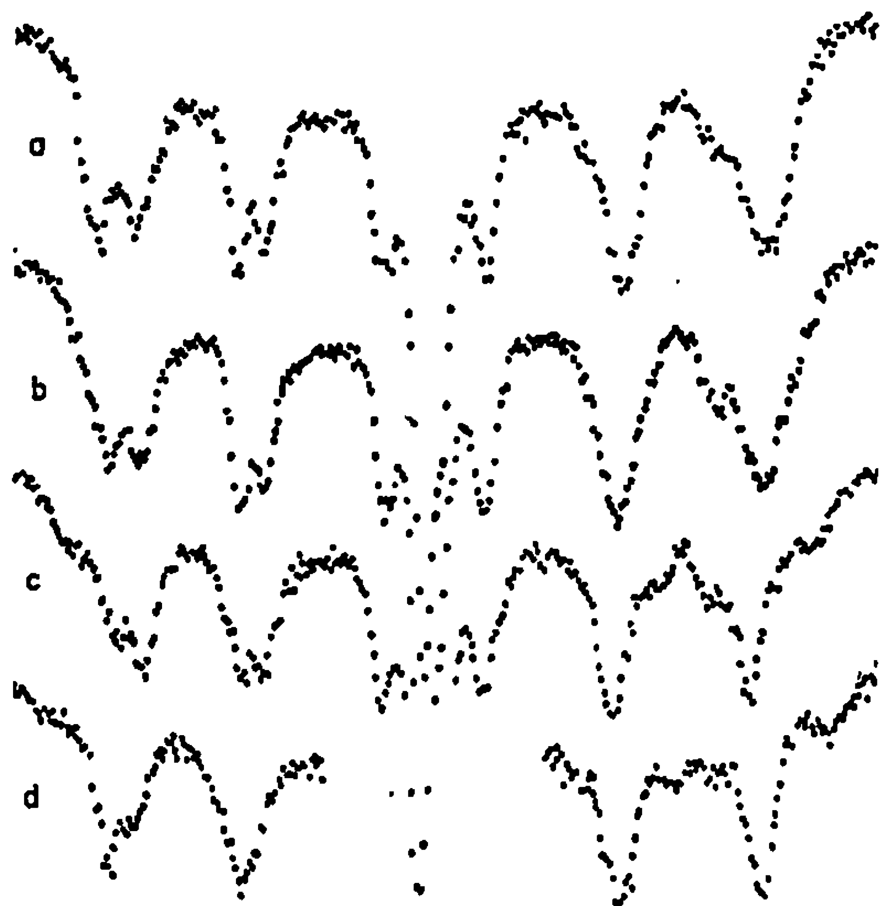


Fig. 1.

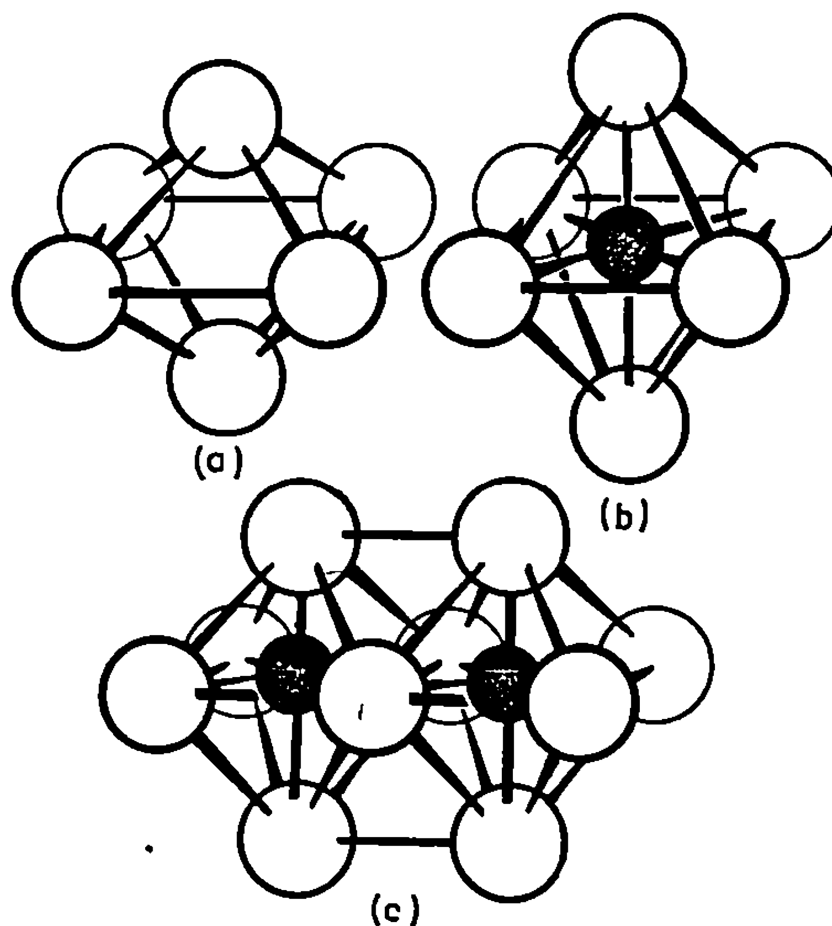


Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres à 77°K de martensite fer-azote.
(*a*) martensite brute de trempe; (*b*) vieillie 5 h à 40°C; (*c*) vieillie 15 h à 40°C; (*d*) vieillie 7 jours à 100°C.

Fig. 2. — Le site octaédrique de la martensite fer-azote.
(*a*) site vide → atome de classe A; (*b*) un interstitiel → atome de classe B; (*c*) un amas → atome de classe C.

brute de trempe. La classe A comprend les atomes de fer n'ayant aucun azote comme premier et second voisin. Ces atomes sont séparés d'environ 2,48 Å des autres atomes de fer (*fig.* 3). La classe A′ provient

TABLEAU.

Spectre.	Classe.	v_I.	v_{II}.	v_V.	v_{VI}.	H_e (kOe).	δ (mm/s).	ε (mm/s).
1 *a*...	A	—5,69	—3,13	+3,33	+5,63	350	0,035	—0,0065
	A′	—5,50	—3,13	+3,77	+6,30	365	0,36	—0,004
	B	—4,93	—2,70	+3,55	+5,96	337	0,47	+0,045
	C	—4,52	—2,55	+2,92	+5,07	296	0,23	+0,045
1 *c*...	A	—5,26	—3,04	+3,17	+5,37	330	0,06	0
	A′	—5,55	—3,04	+3,67	+6,23	365	0,33	—0,01
	B	—4,82	—2,71	+3,39	+5,73	328	0,40	+0,08
	C	—4,64	—2,47	+2,77	+4,98	297	0,16	+0,01
	A″	—6,08	—3,33	+4,17	+6,85	400	0,40	—0,02

des atomes de fer n'ayant aucun azote pour premier voisin mais un azote isolé pour second voisin. La présence de ce dernier entraîne un déplacement isomérique de 0,32 mm/s et une augmentation du champ hyperfin due à l'accroissement de la distance interatomique. La classe B provient des atomes de fer proches d'un seul azote (*fig.* 3) et la classe C des fers proches de plusieurs atomes d'azote (*fig.* 2). Champ hyperfin et déplacement isomérique sont semblables à ceux qui sont créés par les environne-

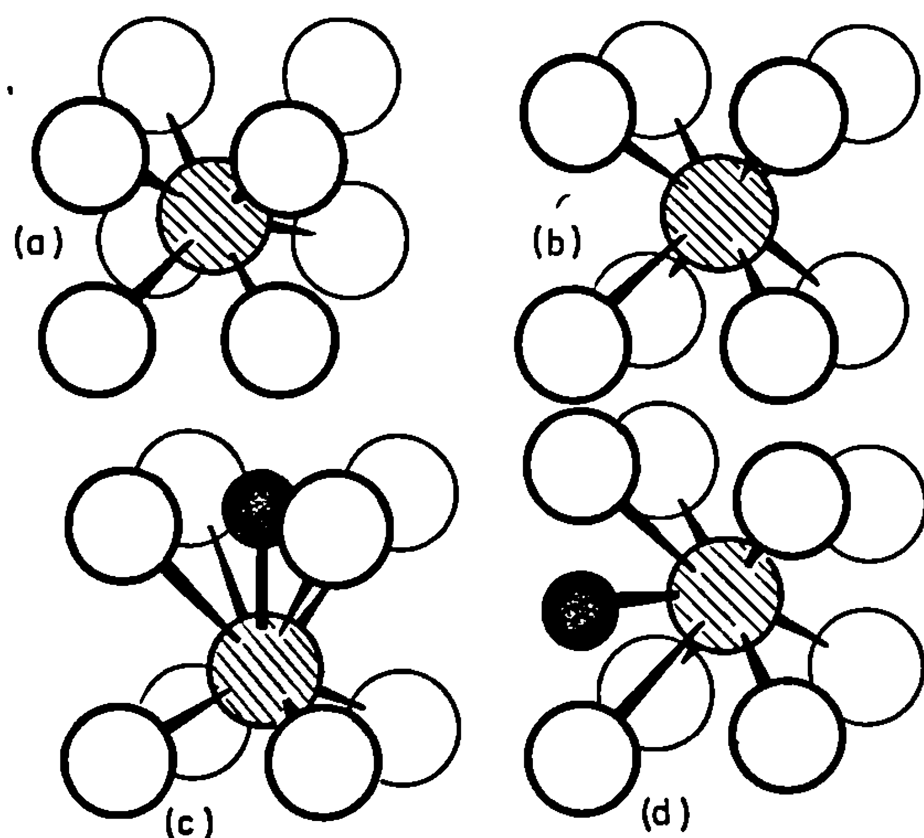


Fig. 3.

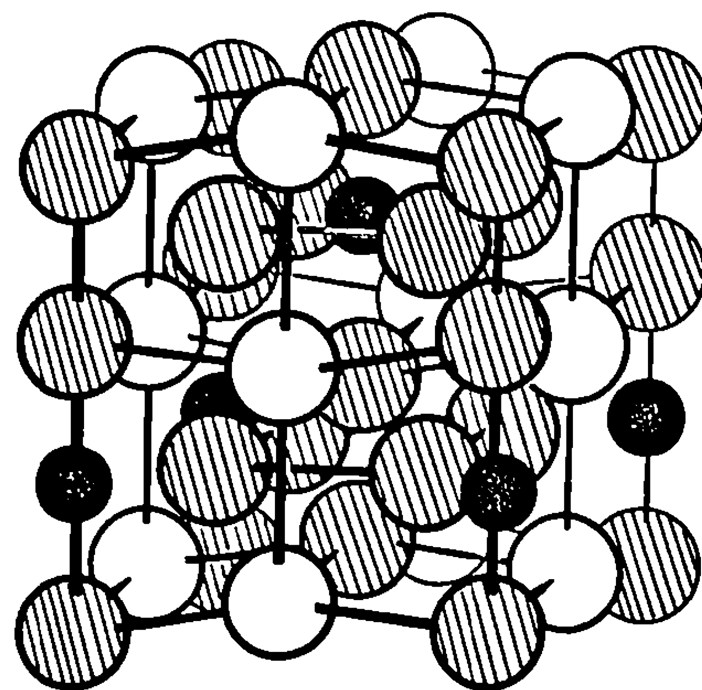


Fig. 4.

Fig. 3.
En haut : (*a*) atomes de fer A de la solution désordonnée;
(*b*) atomes de fer A″ de la phase ordonnée.
En bas : atomes de fer B des phases ordonnée et désordonnée :
(*c*) l'azote est le long de l'axe *c*;
(*d*) l'azote est dans le plan basal.

Fig. 4. — Structure de la phase ordonnée $Fe_{16}N_2$ d'après Jack [6].
Atomes hachurés : B; blancs : A″; noirs : azote.

ments homologues dans la martensite fer-carbone. Une comparaison plus détaillée fera l'objet d'une autre publication.

Le spectre 1 (*c*) (15 h à 40°C), dont l'évolution est annoncée par 1 (*b*) révèle la présence d'un nouvel environnement A″, que l'on décèle encore dans le spectre 1 (*d*) (7 jours à 100°C). Des clichés de Debye-Scherrer nous ont permis de déterminer la teneur en azote de 9,5 at. % et de montrer, après maintien à 100°C, la présence du nitrure $\alpha''Fe_{16}N_2$ identifié par Jack [8] (*fig.* 4).

L'environnement A″ caractérise donc l'étape de préprécipitation du nitrure α″ (12,5 interstitiels %) qui correspond à une mise en ordre des atomes d'azote. La classe A′ caractéristique de la phase désordonnée est alors considérablement affaiblie au détriment de A″, qui provient

des atomes de fer n'ayant aucun interstitiel pour premier voisin (atomes blancs, *fig.* 4) mais possédant quatre interstitiels pour second voisin. L'environnement immédiat de A″ est de même symétrie que celui de A mais la distance Fe-Fe est augmentée de 2,48 à 2,73 Å (*fig.* 3) ce qui entraîne une augmentation pratiquement linéaire de H_e, de 330 à 400 kOe.

L'étude par spectrométrie Mössbauer d'une martensite fer-azote a donc permis de déceler, dès 40°C, une mise en ordre des atomes interstitiels, qui conduit au-delà de 120°C au « nitrure » $Fe_{16}N_2$ étudié par Jack [8]. Les atomes d'azote, initialement distribués au hasard, diffusent jusqu'à ce qu'ils atteignent une distance d'approche correspondant à la mise en ordre. L'effet Mössbauer fournit ainsi un moyen puissant d'étude de cette « préprécipitation », que nous poursuivons en vue d'en dégager la cinétique et d'en comparer les incidences métallurgiques avec celles de la mise en amas du carbone observée dans les alliages fer-carbone dès la température ambiante [2].

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) J. M. Génin et P. A. Flinn, *Phys. Lett.*, 22, 1966, p. 392.
(2) J. M. Genin et P. A. Flinn, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 1419.
(3) P. M. Gielen et R. Kaplow, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 49.
(4) M. Ron, A. Kidron, H. Schechter et S. Niedzwiedz, *J. Appl. Phys.*, 38, 1967, p. 560.
(5) T. Moriya, H. Ino et F. E. Fujita, *J. Phys. Soc. Japan*, 24, 1968, p. 60.
(6) K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc.*, 208, 1951, p. 200.
(7) S. C. Moss, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 1815.
(8) K. H. Jack, *Acta Met.*, 208, 1951, p. 216.
(9) T. Zemcik, *Phys. Lett.*, 24 A, 1967, p. 148.

(Laboratoire de Métallurgie
et Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. sous le n° 26,
Groupe de Métallurgie physique,
E. N. S. M. I. M.,
parc de Saurupt, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Transport ionique sélectif par un polyélectrolyte amphipatique en milieu organique. Membranes liquides.* Note (*) de M. **Emile Pefferkorn** et **Raphaël Varoqui**, présentée par M. Georges Champetier.

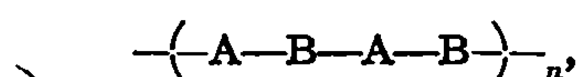
On décrit quelques propriétés de membranes échangeuses d'ions liquides préparées à partir de polyélectrolytes de type polysavons solubilisés dans les solvants organiques. On discute la sélectivité de ces systèmes ainsi que leurs propriétés spécifiques vis-à-vis de différents ions alcalins et alcalino-terreux.

Bien que les échangeurs soient généralement des gels insolubles, un échange d'ions peut avoir lieu dans certains cas à travers une phase liquide immiscible à l'eau ([1]).

L'échangeur est alors un solvant organique dans lequel est solubilisé un composé ionogène. La molécule ionogène doit posséder des groupes lipophiles de dimensions et de configuration appropriées pour qu'elle soit solubilisée préférentiellement sous forme saline dans la phase organique lorsque celle-ci est mise en contact avec une phase aqueuse.

On a effectué récemment au laboratoire la synthèse d'un certain nombre de composés macromoléculaires du type polyélectrolyte possédant à la fois les caractères hydrophile et hydrophobe (polysavon) [([2]), ([3])]. Ces polymères sont solubles dans certains solvants organiques, ce qui permet d'envisager leur utilisation comme échangeurs d'ions liquides.

Rappelons schématiquement la structure de ces copolymères :



$$-(A-B-A-B)-_n,$$

A est un groupe ionogène (carboxylique ou sulfonique), B est un groupe éther-oxyde $-CH_2-CHOR-$ dans lequel R est une longue chaîne paraffinique $(CH_2)_nCH_3$ comprenant une vingtaine d'atomes de carbone.

Dans cette Note nous allons décrire quelques propriétés concernant les échangeurs d'ions liquides préparés à partir de solutions de ces polysavons dans les alcools gras.

a. Échangeurs d'ions. Propriétés spécifiques. — Le polymère obtenu par polymérisation radicalaire de l'anhydride maléique et de l'hexadécyloxy-éthylène ($M_w \simeq 10^5$) est totalement hydrolysé, puis neutralisé à un taux de 6 % par un hydroxyde alcalin.

Le phase organique est une solution de ce polyacide partiellement neutralisé dans l'octanol saturé d'eau.

Pour des concentrations en polysavon C_p ne dépassant pas 10 % en poids, nous avons vérifié que lorsqu'on superpose la phase organique à une phase

aqueuse saline, le polysavon « reste » dans la phase organique; de plus, les groupes carboxylates ne s'hydrolysent pratiquement pas et ne provoquent pas d'émulsions à l'interface lorsqu'on agite modérément.

Pour caractériser de façon plus précise les propriétés d'échange ionique, nous avons déterminé la distribution de différents cations entre la phase organique et la phase aqueuse saline, lorsque la phase organique est en équilibre avec une solution saline comprenant un mélange de chlorures.

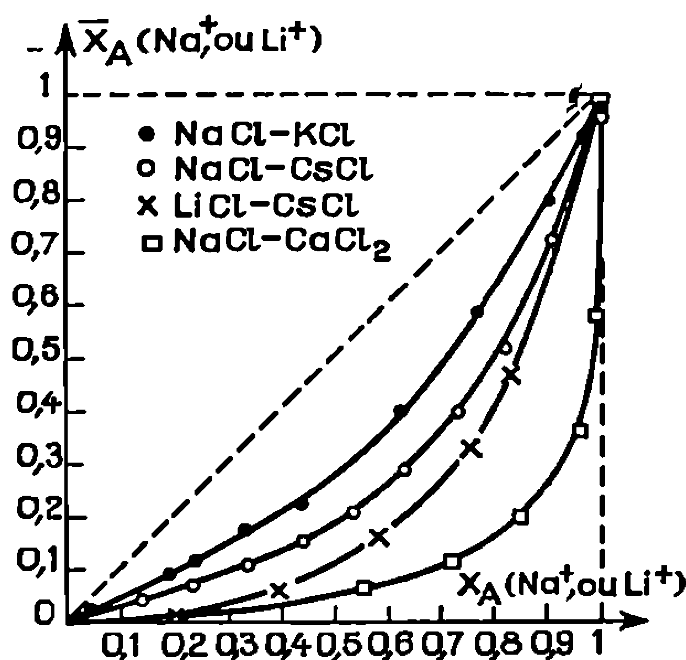


Fig. 1.

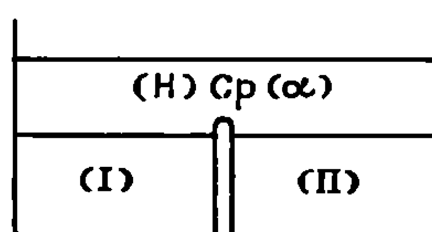


Fig. 2.

L'étude a été effectuée pour quatre couples de chlorures : NaCl-KCl, NaCl-CsCl, LiCl-CsCl et $NaCl\text{-}CaCl_2$. La concentration totale de la phase aqueuse, constante pour une isotherme, était de 0,1 M dans trois cas et 5.10^{-2}M pour LiCl-CsCl. La concentration en polysavon dans l'octanol était de 10 % en poids ($\simeq 3.10^{-2}$ Molale en groupes actifs fixés sur le polysavon).

La figure 1 représente les isothermes correspondant à l'équilibre



$$\overline{A}+B \rightleftharpoons \overline{B}+A.$$

On a porté en ordonnée $\overline{X}_A$, fraction ionique $(\overline{A})/[(\overline{A})+(\overline{B})]$ de A dans l'échangeur en fonction de la fraction ionique X_A de A dans la phase aqueuse.

Notons que la phase organique comprenait initialement un seul type de cation; l'analyse de la composition des solutions au moyen des radioéléments a montré que l'équilibre de partage des cations entre les deux phases est très rapidement atteint après agitation.

Les isothermes de la figure 1 montrent que l'échangeur a une affinité très marquée pour les ions peu hydratés tels K^+ et Cs^+, il en est de même vis-à-vis du Ca^{++} pour lequel la phase organique manifeste une préférence remarquable.

b. Membranes liquides. Transport sélectif des cations. — Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour étudier l'échange des ions entre deux phases aqueuses séparées par une membrane liquide du type étudié est schématiquement représenté sur la figure 2.

Dans une cellule à deux compartiments un diaphragme sépare les phases aqueuses (I) et (II) [3]. Une agitation efficace de la phase organique surna-

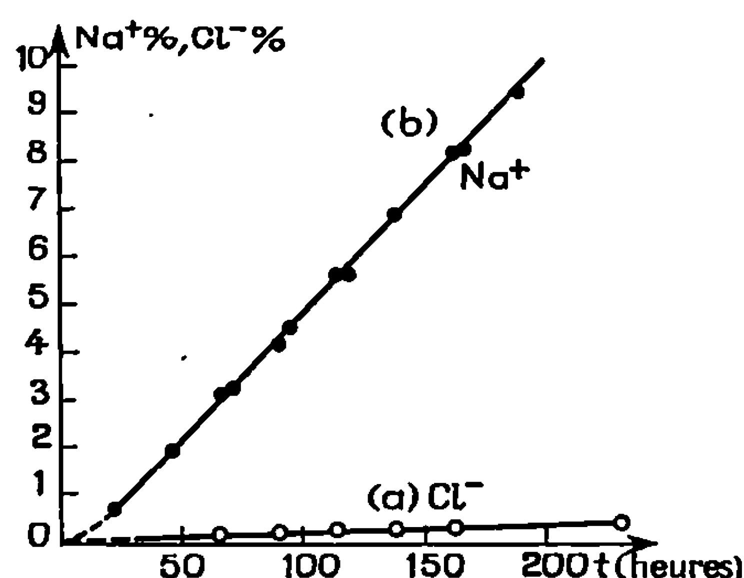


Fig. 3.

geante [4] permet d'accélérer considérablement l'échange des ions entre (I) et (II).

Dans nos expériences nous avons simplement appliqué à la cellule un mouvement rotatif oscillatoire autour d'un axe horizontal, ce qui entraîne une convection suffisante pour que la phase organique soit constamment homogène en composition.

La figure 3 est relative à une expérience dans laquelle les concentrations des phases aqueuses étaient chacune 0,1 M en NaCl et la concentration de la phase organique 1 % en poids de polysavon.

Pour suivre le passage des ions on a ajouté au compartiment (I) une fraction d'ions marqués (isotopes ^{22}Na et ^{36}Cl).

Sur la figure 3 le pourcentage d'ions marqués ayant passé de (I) en (II) est porté en fonction du temps. Le rapport des pentes des deux droites (*a*) et (*b*) représente en régime permanent le rapport des flux unidirectionnels des ions Cl^- et Na^+, ce rapport est égal à $2,8 \cdot 10^{-2}$.

Ce type de membrane laisse passer sélectivement les cations par l'intermédiaire du complexe polysavon-cation, le polysavon jouant le rôle de « transporteur ». Le coefficient de partage du chlorure de sodium entre la phase organique et la phase aqueuse étant de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$, il en résulte

que le transport du chlore par diffusion passive est très faible comparé à celui du sodium.

Notons encore que par suite de l'agitation, la cinétique du transport dans ce type d'expérience doit dépendre essentiellement des propriétés des interfaces, en particulier l'adsorption et la vitesse de formation du complexe polysavon-cation dans l'interface doit jouer un rôle prépondérant sur la cinétique.

c. Bien que préliminaires, nos résultats permettent déjà de préciser un certain nombre de points importants :

— Les solutions organiques de polyélectrolytes de type hydrophobe-hydrophile qui possèdent le caractère amphipathique peuvent être utilisées dans des processus d'échanges ioniques.

— La migration transmembranaire des ions par l'intermédiaire d'un « transporteur macromoléculaire » offre une similitude avec certains types de transports qui se produisent dans les membranes naturelles.

— Enfin par le biais de l'étude de la cinétique du transport des petits ions en relation avec les caractéristiques macromoléculaires des polysavons adsorbés dans l'interface, il est possible que l'on puisse arriver à une meilleure connaissance de la « structure » de ces interfaces.

(*) Séance du 9 mars 1970.

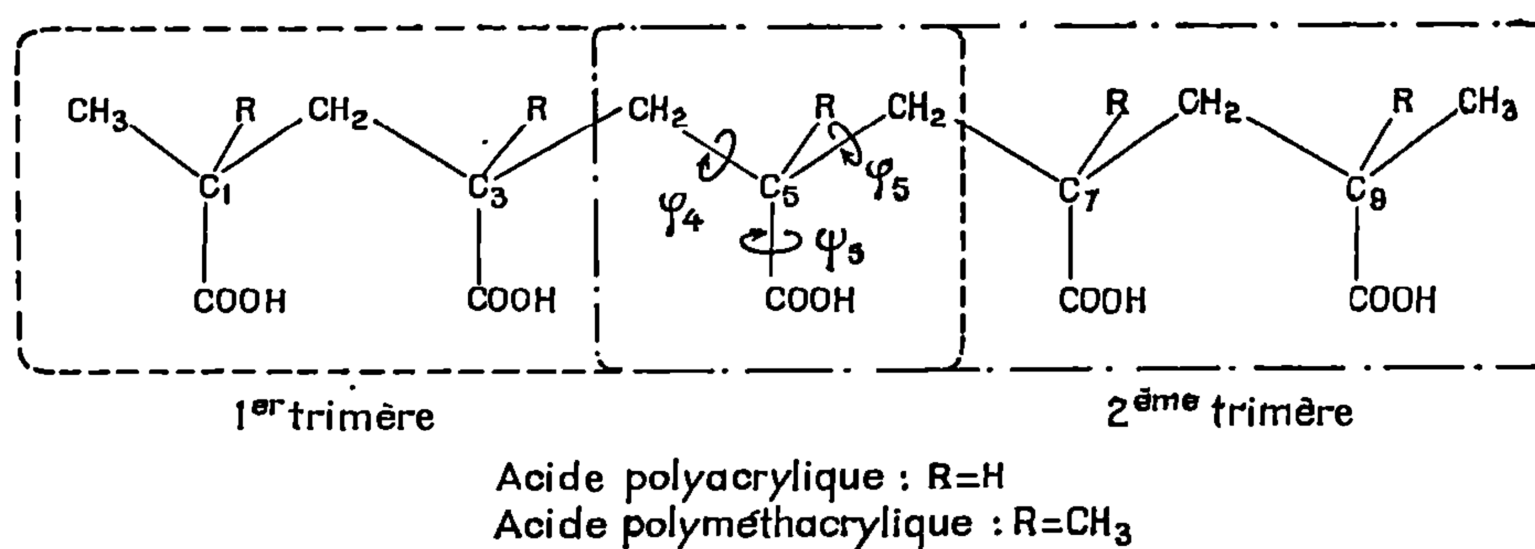
(1) G. M. Shean et K. Sollner, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 137, 1966, p. 759.
(2) E. Pefferkorn, A. Schmitt et R. Varoqui, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 349.
(3) F. Dolle, J. Le Moigne et Ph. Gramain, *Europ Pol. J.* (sous presse).
(4) H. L. Rossano, P. Duby et J. H. Schulman, *J. Phys. Chem.*, 65, 1967, p. 1704.

(C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Application des calculs conformationnels à l'étude de la flexibilité des polymères acryliques.* Note (*) de M. **Bernard Valeur** et Mme **Suzanne Gorin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le calcul des énergies conformationnelles des pentamères isotactiques et syndiotactiques des acides polyacrylique et polyméthacrylique a montré que les flexibilités des chaînes principales et latérales sont plus grandes pour les conformations isotactiques que pour les conformations syndiotactiques.

Le calcul de l'énergie des pentamères est d'un grand intérêt quant à l'étude de la flexibilité des chaînes principale (squelette carboné) et latérale (groupement carboxylique). En effet, l'accroissement d'énergie résultant de la variation des angles φ_4 et φ_5 d'une part, et ψ_5 d'autre part



Acide polyacrylique : R=H
Acide polyméthacrylique : R=CH3

(*voir* figure), de part et d'autre des valeurs correspondant à un minimum d'énergie du pentamère, met en évidence les possibilités de mouvement autour des chaînons adjacents à l'atome de carbone central.

Cette méthode a l'avantage de tenir compte pour les chaînons considérés, de l'influence d'un nombre d'atomes voisins suffisamment grand pour donner une image fidèle du phénomène réel.

Principe du calcul. — Une évaluation exacte de l'énergie du pentamère serait, du point de vue pratique, irréalisable en raison du grand nombre de paramètres qui interviennent. Cependant il est possible d'en avoir une bonne approximation en la considérant comme la somme des énergies de deux trimères ayant en commun un groupement carboxylique, et des termes énergétiques provenant des interactions entre les substituants des carbones C_3 et C_7 de la chaîne principale.

Le calcul de l'énergie des trimères a été effectué suivant la méthode décrite par l'un de nous ([1]). Dans le cas des acides polyacryliques et poly-

méthacryliques, l'énergie de l'oligomère considéré est donnée par la relation

$$E_{\text{kcal}} = \sum_{\substack{\text{paires d'atomes}\\ \text{non liés}}} [A \exp(-B r_{ik}) - C r_{ik}^{-D}] + \sum_{i,k} 332,0 \frac{q_i q_k}{\varepsilon r_{ik}}$$
$$+ \sum_{\substack{\text{liaisons}\\ \text{simples}\\ \text{C—C}}} 1,35(1 - \cos 3\Phi) + \sum_{\substack{\text{liaisons}\\ \left(\substack{\text{C}\\ \|\\ \text{O}}\right)-(\text{OH})}} [1,05(1 - \cos\omega) + 4,95(1 - \cos 2\omega)].$$

Dans cette relation :

— r_{ik} est la distance, exprimée en angströms, séparant les charges q_i et q_k placées sur les atomes i et k et exprimées en fraction de la charge e de l'électron, à savoir :

$$q_c = 0,524 \quad \left(\text{C appartenant à C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \text{O}}{\searrow \text{O}}\right),$$
$$q_0 = -0,417 \quad (\text{O appartenant à C=O}),$$
$$q_0 = -0,107 \quad (\text{O appartenant à C—O});$$

— la constante diélectrique ε est prise égale à 3;

— Φ et ω sont respectivement les angles de rotation autour des liaisons simples C—C et des liaisons $\left(\substack{\text{O}\\ \|\\ \text{C}}\right)$—(OH).

Les valeurs des coefficients A, B, C, D pour les différentes paires d'atomes ainsi que les distances interatomiques et les angles de valence ont été choisis d'après [(2) à (5)].

Résultats. — Dans les tableaux I et II sont rassemblées les conformations d'énergie les plus basses des pentamères iso et syndiotactiques des acides polyacrylique et polyméthacrylique.

TABLEAU I.

Pentamères de l'acide polyacrylique.

	Conformation.	E (kcal).	$\Delta\varphi_4$ pour ΔE = 1 kcal (°)	$\Delta\varphi_5$ pour ΔE = 1 kcal (°)	E (ψ_5 + 30) (kcal).	E (ψ_6 + 30) (kcal).
Pentamères syndiotactiques	*tg+ tg+ tg+ tg+*	115,0	15	15	6,6	11,8
	g+t g+t g+t g+t	115,4	20	15	5,9	13,4
	g+t g+t tg+ tg+	117,6	20	30	8,2	19,1
	g+t tg+ tg+ tg+	118,0	30	35	6,1	11,9
	g+t g+t g+t tg+	118,1	15	15	5,4	6,8
	tt tt tt tt	118,8	30	25	6,0	4,9
Pentamères isotactiques	*g+t tg− tg− tg−*	131,6	40	40	6,5	1,9
	g+t g+t g+t tg−	131,7	35	40	2,1	6,9
	g+t g+t tg− tg−	131,7	35	35	5,3	4,4
	g+t g+t g+t g+t	135,0	35	35	1,5	6,5
	tg− tg− tg− tg−	135,0	35	35	5,7	1,8

TABLEAU II.

Pentamères de l'acide polyméthacrylique.

	Conformation.	E (kcal).	$\Delta\varphi_4$ (pour E = 10 kcal (°))	$\Delta\varphi_5$ (pour E = 10 kcal (°))	E (ψ_5 — 30) (kcal).	E (ψ_5 + 30) (kcal).
Pentamères syndiotactiques	g^+t g^+t tt g^+g^+...	751	20	20	182	28
	g^+g^+ tt tt g^+g^+...	755	25	10	128	73
	g^+t g^+t g^+t g^+g^+...	759	25	10	20	130
	g^+g^+ tt g^+g^+ tt......	759	30	15	81	7
Pentamère isotactique	tg^- tg^- tg^- tg^-.......	751	25	35	4	120

Ces conformations sont désignées à l'aide des symboles t, g^+, g^- correspondant respectivement à des valeurs voisines de 0 (position *trans*), + (2π/3) (position gauche +), — (2π/3) (position gauche —) des angles de rotation sur le cône de valence.

1° *Flexibilité des chaînes principales.* — La courbe de niveau correspondant à un accroissement d'énergie ΔE = Cte obtenu par variation des angles φ_4 et φ_5 délimite une surface d'autant plus grande que la chaîne principale est plus flexible. Les variations maximales, $\Delta\varphi_4$ et $\Delta\varphi_5$, permises à φ_4 et φ_5 peuvent caractériser cette surface.

Les valeurs obtenues pour $\Delta\varphi_4$ et $\Delta\varphi_5$ (tableaux I et II) montrent que les chaînes isotactiques sont plus flexibles que les chaînes syndiotactiques.

2° *Flexibilité des chaînes latérales.* — Les accroissements d'énergie résultant des variations de l'angle ψ_5 de 30° de part et d'autre de la valeur relative au minimum d'énergie, indiquent les possibilités de rotation des chaînes latérales. Ces accroissements d'énergie sont d'une manière générale plus faibles pour les composés isotactiques que pour les syndiotactiques.

Il est donc possible de prévoir une flexibilité plus grande des chaînes principales et latérales des conformations isotactiques tant pour l'acide polyacrylique que pour l'acide polyméthacrylique. Ce résultat a été confirmé par les mesures de polarisation de fluorescence sur des échantillons de ces acides.

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) S. GORIN, *J. Chim. phys.* (sous presse); S. GORIN et L. MONNERIE, *J. Chim. phys.* (sous presse).

(2) J. L. DE COEN, G. ELEFANTE, A. M. LIQUORI et A. DAMIANI, *Nature*, 216, 1967, p. 910.

(3) A. M. LIQUORI, *Quaterly Rev. Biophys.*, 2, 1969, p. 65.

(4) E. A. MASON et M. M. KREEVOY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5808.

(5) H. A. SCHERAGA, *Adv. Phys. org.*, 6, 1968, p. 103.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C.N.R.S., École Supérieure de Physique et Chimie industrielle de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'hydrate de méthyl-3 amino-4 naphtoquinone-1.2.* Note (*) de MM. **Daniel Chasseau, Jacques Gaultier, et Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

Avec la détermination de la structure de la méthyl-3 amino-4 naphtoquinone-1.2, nous poursuivons notre étude systématique des dérivés des naphtoquinone-1.4 et 1.2.

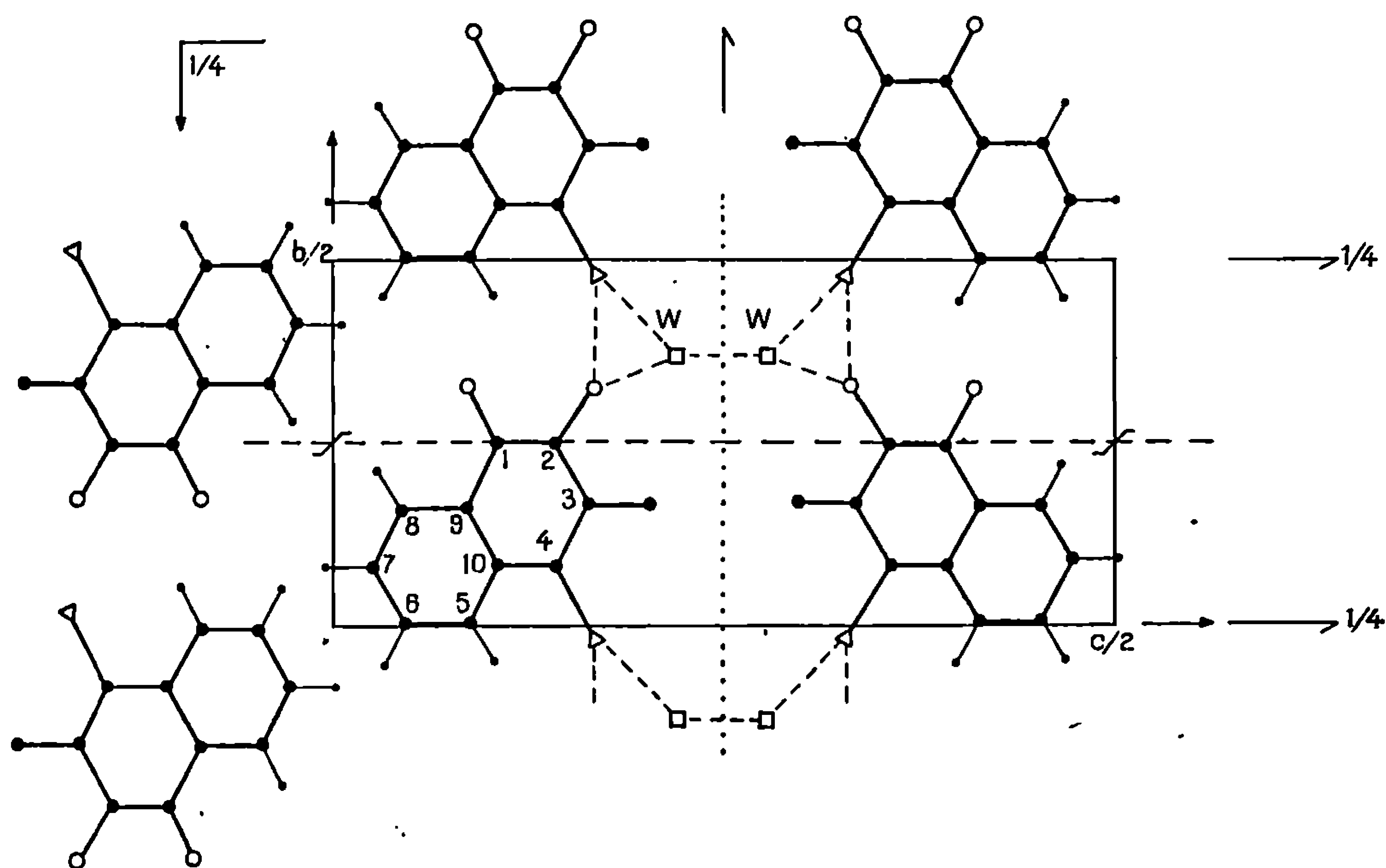


Fig. 1.
Projection parallèlement à [100].

Nos objectifs sont variés mais plus particulièrement axés avec le présent composé sur les relations entre structure et activité vitaminique K et aussi sur les phénomènes de résonance électronique intermoléculaire en milieu hydraté, déjà abordés ([1]).

Ce composé a été préparé de façon originale ([2]).

Les monocristaux utilisés pour l'analyse radiocristallographique ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de pyridine.

Ces cristaux sont de couleur brun-rouge sombre.

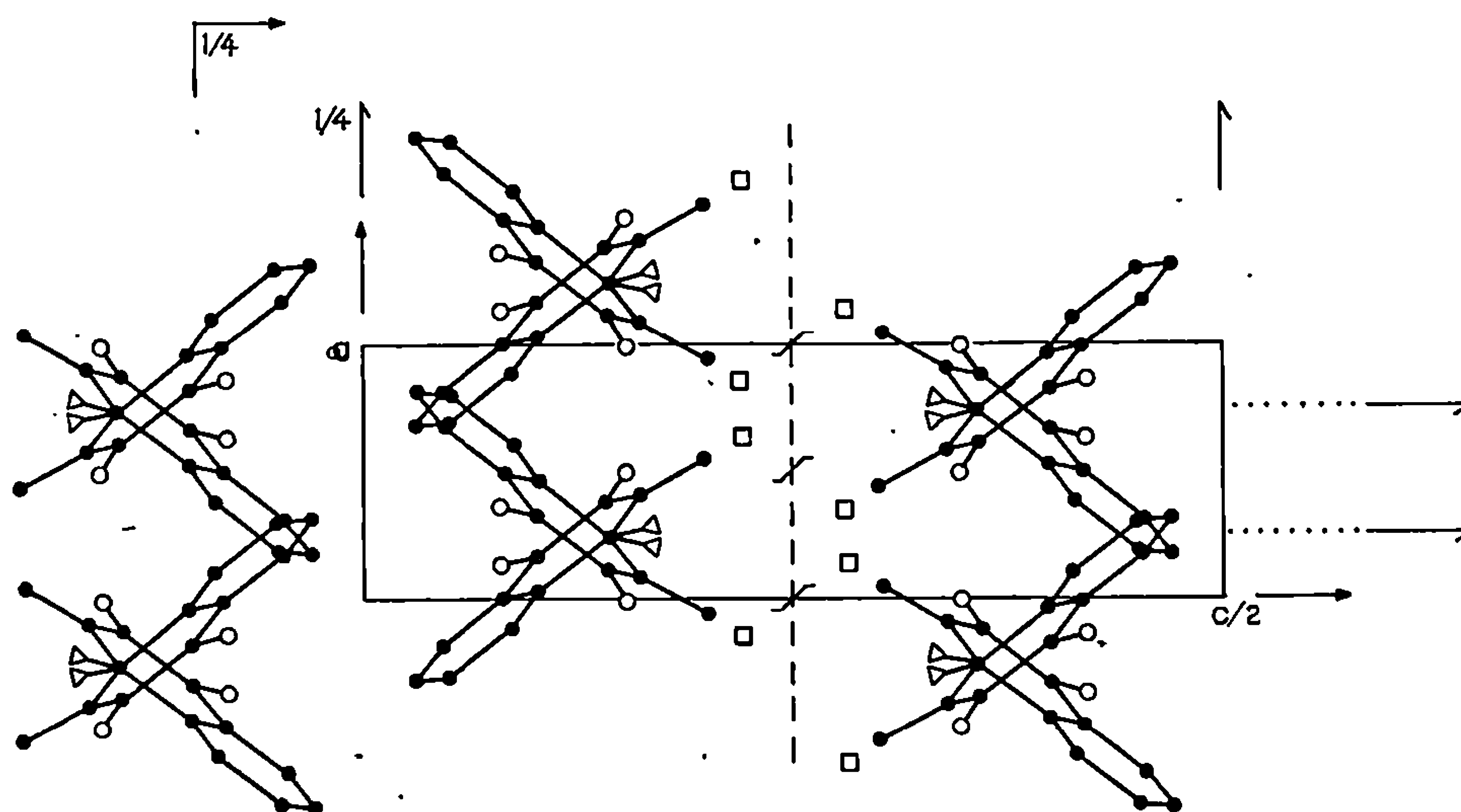


Fig. 2. — Projection parallèlement à [010].

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES. — Paramètres affinés par méthode de moindres carrés à partir des clichés de Weissenberg :

$$a = 4{,}586 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$
$$b = 14{,}239 \pm 0{,}007\ \text{Å},$$
$$c = 29{,}751 \pm 0{,}018\ \text{Å},$$
$$V = 1943\ \text{Å}^3.$$

Groupe de symétrie : *Pbca*.
Nombre de molécules par maille : 8.
Densité mesurée : 1,38.
Densité calculée : 1,40 pour une molécule d'eau par molécule de méthyl-3 amino-4 naphtoquinone-1.2.

Les paramètres atomiques sont les suivants :

	x.	*y*.	*z*.	B_i (Å²).
Carbone C_1........	0,1804	—0,0014	0,0997	2,1
» C_2........	0,3770	0,0144	0,1390	2,0
» C_3........	0,3965	0,1026	0,1596	1,7
» C_4........	0,2351	0,1764	0,1411	1,7
» C_5........	—0,1307	0,2402	0,0857	2,2
» C_6........	—0,3221	0,2285	0,0492	2,8
» C_7........	—0,3442	0,1394	0,0288	2,7
» C_8........	—0,1769	0,0652	0,0463	2,7
» C_9........	0,0025	0,0780	0,0823	1,8
» C_{10}.......	0,0374	0,1662	0,1030	1,7
Oxygène O_{11}.......	0,1661	—0,0790	0,0814	3,5
» O_{12}.......	0,5240	—0,0568	0,1516	2,6
Carbone C_{13}.......	0,5841	0,1156	0,2004	2,6
Azote N_{14}.......	0,2588	0,2643	0,1594	2,4
Oxygène W........	0,6464	0,3686	0,2220	3,5

Les molécules sont superposées les unes aux autres dans la direction *x*. Les piles de molécules sont reliées entre elles dans la direction *y* par des ponts NH...O et dans la direction *z* par l'intermédiaire de l'eau.

Comme dans l'hémihydrate d'amino-4 naphtoquinone-1.2 [1] on enregistre des perturbations notables des longueurs de liaisons le long de l'enchaînement $O_1-C_2-C_3-C_4-N(H_2)$, se traduisant par un net allongement des liaisons doubles et un net raccourcissement des liaisons simples; cette homogénéisation des caractères double ou simple liaison résulterait d'un phénomène de résonance intermcléculaire autorisé par la présence de molécules d'eau. Une étude plus précise de ces perturbations doit être effectuée prochainement par une analyse plus fine de la structure en reprenant toutes les mesures d'intensités sur diffractomètre automatique.

(*) Séance du 6 avril 1970.

(1) *Acta Cryst.*, 1970 (sous presse).

(2) Mme HOUSTY, MM. GEOFFRE, MOULINES et PICARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (à paraître).

(Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude des hydrocarbures de la lanoline par spectrométrie de masse.* Note (*) de MM. **Fawaz Fawaz** [1], **Marcel Chaigneau**, **Lucien Giry** et **Francis Puisieux**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Un échantillon de lanoline conforme à la pharmacopée française a été séparé en plusieurs fractions : hydrocarbures, acides libres, alcools aliphatiques, stérols, alcools triterpéniques et différents groupes d'esters. La présente Note a trait à l'étude des hydrocarbures. Celle-ci a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs centaines d'hydrocarbures aliphatiques ou cycliques (saturés ou aromatiques). Plusieurs d'entre eux n'avaient pas été signalés dans les travaux antérieurs effectués sur la composition des hydrocarbures de la lanoline [(2) à (5)], parmi lesquels les plus complets sont ceux de Mold et coll. [(2), (3)].

Mode opératoire. — Les hydrocarbures ont été isolés par chromatographie d'adsorption sur colonne de silice (6), puis séparés à l'aide de l'urée [(3), (7)] et des tamis moléculaires [(3), (8)] en trois groupes : normaux, « peu ramifiés », « très ramifiés ». Chacun d'eux a été analysé par chromatographie en phase gazeuse (colonne ordinaire et capillaire) et par spectrométrie de masse (9). La proportion des différents produits a été déterminée à partir des chromatogrammes.

Résultats. — L'échantillon étudié renferme 0,57 % d'hydrocarbures : normaux, 16 %; « peu ramifiés », 7 %; « très ramifiés », 77 %.

Hydrocarbures normaux. — Les résultats sont inscrits dans le tableau. La chromatographie en phase gazeuse permet d'identifier tous les *n*-alcanes de C_{13} à C_{42}. La spectrométrie de masse indique, en plus, la présence à l'état de traces des *n*-alcanes de C_9 à C_{12} et de C_{43} à C_{50}. Le chromatogramme montre que ces hydrocarbures forment deux groupes distincts. Le premier va de C_{13} à C_{24}. Dans celui-ci la quantité de chacun des hydrocarbures croît de C_{13} à C_{19} puis décroît de C_{19} à C_{24}. Le second va de C_{25} à C_{42}. Dans ce dernier, les hydrocarbures impairs sont nettement plus abondants que les hydrocarbures pairs et le produit majeur est en C_{31}.

Ces résultats mettent en évidence certains hydrocarbures non identifiés dans les travaux précédents : C_9 à C_{50} au lieu de C_{13} à C_{35}. Ils précisent la proportion des différents hydrocarbures normaux. Dans les travaux antérieurs ceux-ci n'ont pas été élués en totalité à partir du tamis. Or il est possible de montrer que si l'élution est incomplète, les proportions éluées varient suivant les hydrocarbures (10).

Hydrocarbures « peu ramifiés ». — Le chromatogramme met en évidence trois séries appelées I, II et III (3), d'après l'ordre dans lequel elles sont éluées.

La série I est présente à l'état de traces. La série II va de C_{16} à C_{48} : elle est moins importante que la série III jusqu'à C_{30} mais devient prépondérante ensuite (tableau).

TABLEAU.

Quantités respectives des différents hydrocarbures (normaux et peu ramifiés) de la lanoline, exprimées en pourcentages par rapport à l'ensemble des hydrocarbures.

Atomes de carbone.	Carbures normaux. Détection. SM.	Carbures normaux. Détection. CG.	Carbures normaux. Quantités (%).	Carbures peu ramifiés. Détection. SM.	Carbures peu ramifiés. Détection. CG.	Carbures peu ramifiés. Quantités %. Série II.	Carbures peu ramifiés. Quantités %. Série III.
9...	+	—		—	—		
10...	+	—		—	—		
11...	+	—		—	—		
12...	+	—		—	—		
13...	+	+	Tra.	—	—		
14...	+	+	0,01	—	—		
15...	+	+	0,02	—	—		
16...	+	+	0,22	+	+	Tra.	0,02
17...	+	+	0,85	+	+	0,01	0,03
18...	+	+	1,63	+	+	Tra.	0,01
19...	+	+	1,88	+	+	0,09	0,30
20...	+	+	1,78	+	+	0,09	0,45
21...	+	+	1,42	+	+	0,05	0,42
22...	+	+	0,82	+	+	0,11	0,33
23...	+	+	0,55	+	+	0,04	0,22
24...	+	+	0,26	+	+	0,02	0,20
25...	+	+	0,28	+	+	0,03	0,28
26...	+	+	0,09	+	+	0,06	0,29
27...	+	+	0,44	+	+	0,07	0,17
28...	+	+	0,08	+	+	0,10	0,16
29...	+	+	1,80	+	+	0,11	0,13
30...	+	+	0,06	+	+	0,19	0,18
31...	+	+	2,95	+	+	0,12	0,13
32...	+	+	0,02	+	+	0,15	0,12
33...	+	+	0,64	+	+	0,09	0,08
34...	+	+	0,01	+	+	0,15	0,12
35...	+	+	0,04	+	+	0,09	0,04
36...	+	+	0,01	+	+	0,15	0,13
37...	+	+	0,02	+	+	0,08	0,04
38...	+	+	0,01	+	+	0,16	0,11
39...	+	+	0,01	+	+	0,08	0,12
40...	+	+	Tra.	+	+	0,23	0,17
41...	+	+	0,01	+	+	0,08	0,02
42...	+	+	Tra.	+	+	0,11	0,06
43...	+	—		+	+	0,02	0,01
44...	+	—		+	+	0,05	0,02
45...	+	—		+	+	Tra.	Tra.
46...	+	—		+	+	»	0,01
47...	+	—		+	+	»	Tra.
48...	+	—		+	+	»	»
49...	+	—		+	—		
50...	+	—		+	—		
51...	—	—		+	—		
52...	—	—		—	—		

SM : spectrométrie de masse; CG : chromatographie en phase gazeuse; Tra. : traces.

Le spectre de masse de l'ensemble des hydrocarbures « peu ramifiés » présente notamment trois séries de pics correspondant respectivement à C_nH_{2n+1} (m/e 183 à 687), C_nH_{2n-2} (m/e 194 à 558) et C_nH_{2n-6} (m/e 372 à 526). En tenant compte de la séparation préalable par l'urée [(7), (11)], la première série peut être attribuée à des méthylalcanes (perte d'un groupement alkyle), la deuxième à des cyclohexyl-1 alcanes (perte d'un alkyle et d'un hydrogène), la troisième à des phényl-1 alcanes (pics moléculaires).

La chromatographie en phase gazeuse effectuée avec des témoins indique que les cyclohexylalcanes et les phénylalcanes font partie de la série III tandis que les méthylalcanes sont, soit dans la série II, soit dans la série III suivant la position de la ramification. Ce résultat est en accord avec les travaux de Mold (2); selon cet auteur, la série II est formée d'hydrocarbures ramifiés (méthylés) principalement en 8, 11, 12 ou 13, alors que ceux de la série III le sont essentiellement en 2 ou 3.

Hydrocarbures « très ramifiés ». — Leur composition qui n'a jamais été étudiée d'une manière approfondie est très complexe. Le chromatogramme sur colonne capillaire présente près de 90 pics différents formant au moins deux groupes distincts d'hydrocarbures :

Le premier groupe va de C_{16} à C_{30}, il est formé d'au moins deux séries de produits. Parmi ceux-ci l'un est élué en même temps que le pristane (3).

Le deuxième groupe va de C_{30} à C_{45}. Il comporte au moins trois séries de produits parmi lesquelles la troisième série (dans l'ordre d'élution) est prépondérante.

Le spectre de masse comporte trois séries principales de pics correspondant à C_nH_{2n+1} (m/e 141 à 477), C_nH_{2n-2} (m/e 250 à 488) et C_nH_{2n-6} (m/e 232 à 588). En tenant compte de la séparation préalable par l'urée, la première peut être attribuée à des hydrocarbures aliphatiques polyramifiés (type pristane), la deuxième et la troisième respectivement à des cyclohexylalcanes et des phénylalcanes différents de ceux présents dans les hydrocarbures « peu ramifiés », c'est-à-dire différents de cyclohexyl-1 ou de phényl-1 alcanes. Une telle conclusion est confirmée par la présence dans le spectre de résonance magnétique nucléaire, d'une part de protons aromatiques (δ 7,12) et, d'autre part, de protons correspondant à un CH_3 fixé sur un noyau aromatique (δ 2,4). Ce dernier point, confirmé par les ions m/e 105 et m/e 119 dans le spectre de masse, est en faveur de la présence d'hydrocarbures aromatiques polysubstitués.

(*) Séance du 4 mai 1970.

(1) Boursier du Conseil National de la Recherche Scientifique du Liban.

(2) J. D. Mold, R. E. Means, R. K. Stevens et J. M. Ruth, *Biochem.*, 5 (2), 1966, p. 455.

(3) J. D. Mold, R. E. Means, R. K. Stevens et J. M. Ruth, *Biochem.*, 3 (9), 1964, p. 1293.

(4) D. T. Downing, Z. H. Kranz et K. E. Murray, *Austral. J. Chem.*, 13, 1960, p. 80.

([5]) P. G. Simonds, D. W. Nooner, A. Ziatkis et T. Oro, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 45, 1968, p. 34.
([6]) A. Carlier, F. Puisieux et A. Le Hir, *Ann. pharm. fr.*, 25, 1967, p. 25.
([7]) H. A. Boekennoogen, *Oils, Fats and Fat Products*, I, Interscience Publishers, London, 1964, p. 95.
([8]) J. G. O'Connor et M. S. Norris, *Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 701.
([9]) A. Carlier, M. Chaigneau, L. Giry, F. Puisieux et A. Le Hir, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1240.
([10]) F. Fawaz, *Ann. pharm. fr.*, 1970 (sous presse).
([11]) R. Petit, *Chim. Anal.*, 47 (12), 1965, p. 643.

(Laboratoire de Pharmacie galénique
et Service d'Analyse des Gaz du C.N.R.S.,
Faculté de Pharmacie
de l'Université de Paris,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une méthode d'analyse élémentaire quantitative absolue par spectrométrie de fluorescence X.* Note (*) de M. **René Barbier**, présentée par M. Paul Bastien.

La plupart des méthodes d'analyses élémentaires quantitatives par spectrométrie de fluorescence X exploitent des courbes d'étalonnages construites à l'aide d'échantillons étalons soigneusement dosés; ces méthodes ne constituent donc pas des méthodes absolues d'analyse quantitative.

Nous avons cherché à exploiter dans nos travaux la relation théorique liant l'intensité d'une raie de fluorescence X émise par un élément à sa concentration pour obtenir une mesure de cette dernière. Une telle méthode est absolue dans son principe.

Pris dans toute sa généralité, le problème ainsi posé est toutefois trop complexe pour qu'il soit possible de lui apporter une solution pratique exploitable. Nous l'avons volontairement limité en admettant les hypothèses et conditions restrictives qui suivent :

a. Le rayonnement primaire excitateur polychromatique peut être assimilé à un rayonnement monochromatique. Cette hypothèse est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

b. Les matériaux analysés sont chimiquement homogènes, ce qui exclut les mélanges pulvérulents de produits de natures différentes et les alliages polyphasés dont les constituants ont des compositions chimiques trop dissemblables.

c. La face irradiée de l'échantillon est plane et les angles d'incidence et d'émergence des rayonnements sont égaux. Ces angles sont définis par l'emploi de fentes de Soller sur les trajets des rayons.

Nous appelons rayonnement primaire de fluorescence le rayonnement excité par le rayonnement primaire, rayonnement secondaire de fluorescence celui qui est excité par le rayonnement primaire de fluorescence d'un autre élément, rayonnement tertiaire de fluorescence celui qui est excité par un rayonnement secondaire de fluorescence, etc. Nous ne considérons que les cas dans lesquels seuls des rayonnements primaires et secondaires de fluorescence sont engendrés; la plupart des problèmes analytiques que l'on rencontre dans la pratique rentrent dans cette catégorie.

Lorsque l'intensité I_{fi} d'une raie X caractéristique de l'élément i est simultanément excitée par le rayonnement primaire et par une raie de fluorescence d'un élément j présent dans l'échantillon analysé, la relation (1) due à Sherman [1] exprime I_{fi} en fonction des diverses variables

dont elle dépend :

$$(1)\qquad \frac{I_{fi}}{I_0} = \frac{\omega_i\left(1-\frac{1}{r_i}\right)c_i u_{ip}}{u_p+u_{fi}} + \frac{\omega_j\left(1-\frac{1}{r_j}\right)c_j u_{jp}\,\omega_i\left(1-\frac{1}{r_i}\right)c_i u_{ifj}}{u_p+u_{fi}} \times\left\{\frac{\cos\theta}{u_p}\ln\left(\frac{u_p}{u_{fj}\cos\theta}+1\right)+\frac{\cos\theta}{u_{fi}}\ln\left(\frac{u_{fi}}{u_{fj}\cos\theta}+1\right)\right\},$$

dans cette relation :

I_0, intensité du rayonnement primaire;

ω_i, rendement de fluorescence de la raie de l'élément i;

r_i, rapport des coefficients d'absorption de part et d'autre de la discontinuité d'absorption de l'élément i qui correspond à la raie utilisée;

c_i, concentration de l'élément i;

u_{ifj}, coefficient d'absorption massique de l'élément i pour le rayonnement de fluorescence de l'élément j;

u_{ip}, coefficient d'absorption massique de l'élément i pour le rayonnement primaire;

u_p, coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour le rayonnement primaire;

u_{fi}, coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour le rayonnement de fluorescence de l'élément i;

θ, angle d'incidence et d'émergence des rayonnements.

Le second terme du second membre de la relation (1) disparaît s'il n'y a pas de rayonnement secondaire de fluorescence. S'il y a plusieurs éléments qui excitent le rayonnement secondaire de fluorescence de l'élément i, il faut ajouter au second membre de la relation (1) autant de termes formellement identiques au second terme qu'il est nécessaire.

Pour exploiter la relation (1), nous proposons de calculer le rapport $I_{fi}/I_{fi}(p)$ dans lequel $I_{fi}(p)$ est l'intensité de fluorescence mesurée sur l'élément i pur. Dans des conditions d'excitation identiques, c'est-à-dire pour une même valeur de l'intensité I_0, ce rapport s'écrit :

$$(2)\qquad R_i = \frac{I_{fi}}{I_{fi}(p)} = c_i\frac{u_{ip}+u_{ifi}}{u_p+u_{fi}} + \frac{\omega_j\left(1-\frac{1}{r_j}\right)u_{jp}c_jc_i\left(\frac{u_{ifj}}{u_{ip}}\right)(u_{ip}+u_{ifi})}{u_p+u_{fi}}\,A,$$

en posant

$$A = \frac{\cos\theta}{u_p}\ln\left(\frac{u_p}{u_{fj}\cos\theta}+1\right)+\frac{\cos\theta}{u_{fi}}\ln\left(\frac{u_{fi}}{u_{fj}\cos\theta}+1\right),$$

soit encore :

$$(2\,bis)\qquad C_i = \frac{R_i(u_p+u_{fi})}{(u_{ip}+u_{ifi})\left(1+\omega_j\left(1-\frac{1}{r_j}\right)u_{jp}c_j\left(\frac{u_{ifj}}{u_{ip}}\right)A\right)}.$$

Le rapport R_i est mesuré expérimentalement à partir des intensités I_{fi} et $I_{fi}(p)$ convenablement corrigées du fond continu du spectre et du temps mort du compteur de radiations utilisé.

TABLEAU.

Résultats du dosage du nickel dans des aciers inoxydables par spectrométrie de fluorescence X sans étalon.

Origine et repère des témoins.	Résultats des dosages par fluorescence X(%).	Résultats certifiés (%).	Écart relatif C/C.
N. B. S.-850	24,62	24,80	8.10^{-3}
N. N. S.-846	9,12	9,11	1.10^{-3}
N. B. S.-847	13,27	13,26	8.10^{-4}
N. B. S.-849	6,68	6,62	9.10^{-3}
N. B. S.-1184	9,43	9,47	4.10^{-3}
N. B. S.-56	13,05	13,18	10^{-2}
G. A. M. S.-GF 10	1,66	1,64	$1,2.10^{-2}$
G. A. M. S.-GF 11	3,34	3,12	$6,5.10^{-2}$
G. A. M. S.-GF 12	11,41	11,25	$1,4.10^{-2}$
G. A. M. S.-GF 13	10,36	10,45	9.10^{-3}
G. A. M. S.-GF 14	9,08	8,99	10^{-2}
G. A. M. S.-GF 15	7,32	7,23	$1,2.10^{-2}$

Il est commode de calculer c_i à l'aide de la relation (2 *bis*) par un procédé itératif. La concentration c_i intervient dans les termes u_p, u_{fi} et A du second membre de la relation (2 *bis*), termes dans lesquels on peut la remplacer par sa valeur approchée R_i pour en calculer une première approximation c_1. On recommence ensuite ce calcul avec la valeur approchée c_1 pour calculer une deuxième approximation c_2, etc. La suite des c_n converge vers c_i et on arrête le calcul lorsque

$$(3) \qquad c_{n+1} - c_n \leqq \alpha \frac{c_{n+1} + c_n}{2}.$$

La différence entre la $(n+1)^{\text{ième}}$ et la $n^{\text{ième}}$ itération est alors inférieure à une fraction de leur moyenne arithmétique fixée à l'avance. En pratique $\alpha = 10^{-3}$, ce qui conduit à une erreur relative de calcul sur c_i inférieure à 10^{-3}.

Dans l'exposé que nous venons de faire nous avons supposé que seule la concentration c_i était inconnue. En fait, un échantillon contenant n éléments pose un problème à n inconnues et les concentrations nécessaires au calcul du second membre de la relation (2 *bis*) sont alors approchées par les rapports expérimentaux R. Il faut alors conduire simultanément les n calculs itératifs en utilisant pour la seconde itération les c_{k1} calculés dans la première, etc. Le calcul reste essentiellement le même que celui que nous avons déjà décrit.

Nous avons programmé ces calculs sur ordinateur en langage symbolique Fortran IV.

Nous avons appliqué la méthode avec succès à l'analyse quantitative des aciers inoxydables et des alliages cuproaluminiums. A titre d'exemple le tableau rassemble les résultats des dosages du nickel dans des aciers inoxydables analysés par le National Bureau of Standards (N. B. S.) et différents laboratoires adhérant au Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques (G. A. M. S.).

L'écart relatif entre les dosages certifiés et les dosages réalisés par fluorescence X reste inférieur à 1 % dans le cas des témoins originaires du N. B. S. et est de l'ordre de quelques pour-cent pour ceux du G. A. M. S.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) J. SHERMAN, *Spectrochimica Acta*, 7, n° 5, décembre 1955, p. 283-305.

(*Service Métallurgie,*
Établissement des Constructions et Armes navales,
44-Indret, Loire-Atlantique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'une série de solides de composition variable, correspondant au phosphate tricalcique précipité.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Heughebaert** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre qu'il existe une série de solides caractérisés par un rapport Ca/P = 3/2 (phosphate tricalcique) et dont les compositions se distinguent par la présence d'ions HPO_4^{2-} et OH^- dans un rapport 1/1, et en proportion variable dans le réseau. La constitution de ces phosphates peut s'exprimer par la formule

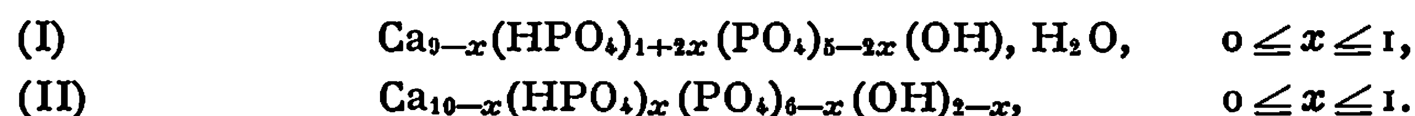


$$Ca_9\,\square\,(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_x\,\square_{1-x}, \qquad 0 \leqq x \leqq 1.$$

Une structure d'apatite apparaît lorsque $x > 0,5$ et se précise quand x augmente. Quand $x < 0,5$ les solides sont amorphes.

On sait qu'il peut se former par double décomposition entre des solutions aqueuses d'un orthophosphate et d'un sel de calcium, des phases solides à structure d'apatite, dont les compositions chimiques sont comprises entre celle de l'hydroxyapatite : $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (Ca/P = 10/6), et celle du phosphate octocalcique [(1) à (8)] : $Ca_8H_2(PO_4)_6\,5H_2O$ (Ca/P = 8/6).

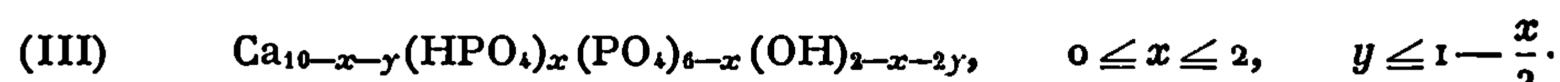
Plusieurs auteurs [(1) à (4)] considèrent que ces composés constituent deux séries de solutions solides, représentées par les formules



(I) $Ca_{9-x}(HPO_4)_{1+2x}(PO_4)_{5-2x}(OH), H_2O, \qquad 0 \leqq x \leqq 1,$

(II) $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}, \qquad 0 \leqq x \leqq 1.$

Par ailleurs, Kühl et Nebergall [(5), (6), (7)] n'envisagent qu'une série de solutions solides représentée par la formule



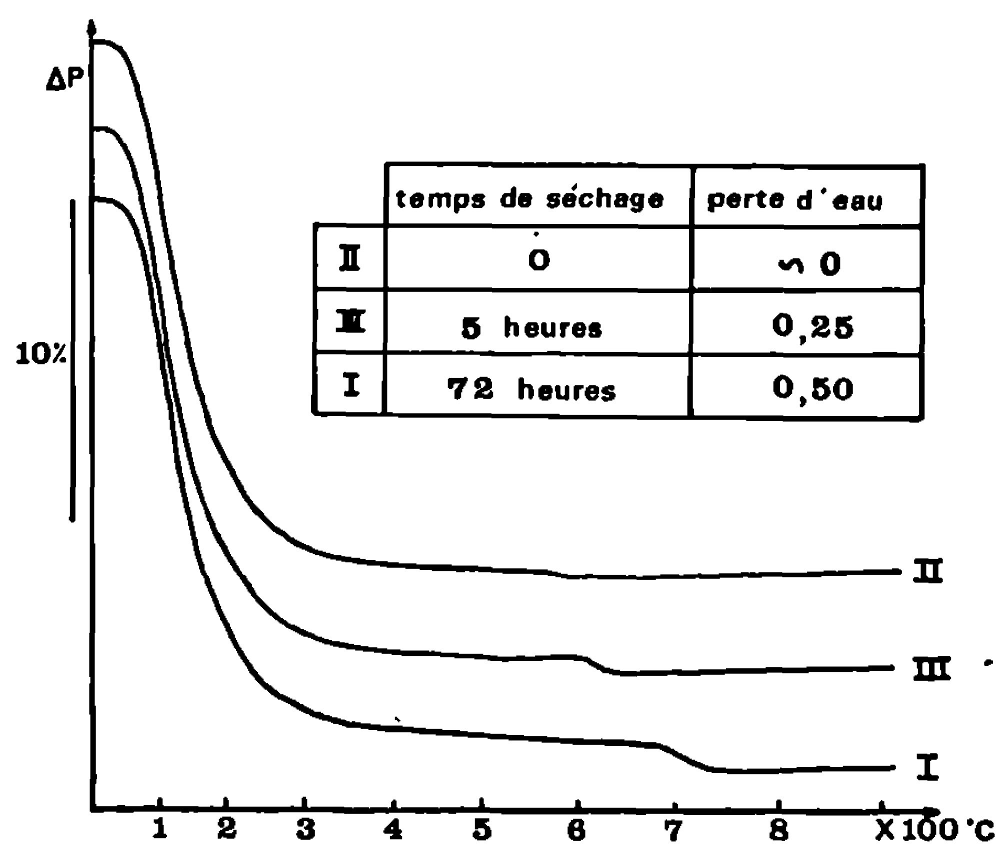
(III) $Ca_{10-x-y}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x-2y}, \qquad 0 \leqq x \leqq 2, \qquad y \leqq 1 - \frac{x}{2}.$

Nous nous proposons, dans cette Note, de montrer qu'il correspond au phosphate tricalcique précipité (Ca/P = 3/2), une infinité de phases de constitutions différentes compatibles avec la formule (III) $(x + y = 1)$.

Dès sa formation, le précipité, préparé par double décomposition (10), a été séparé par filtration et lavé avec de l'eau ammoniacale pour éviter une évolution éventuelle, soit vers l'hydroxyapatite, soit vers le phosphate octocalcique. Nous avons adopté des conditions de séchage qui permettent au précipité d'évoluer de façon partielle ou totale : pour cela, le séchage a été effectué en maintenant le précipité à l'air à la pression ordinaire pendant des temps variables (0 à 72 h), puis en évaporant l'eau restante sous vide primaire : ce dernier traitement provoque une formation très rapide de glace et bloque ainsi toute évolution. L'élimination de l'eau se fait par lente sublimation de la glace.

L'analyse chimique permet d'établir que la composition globale de tous les solides correspond au phosphate tricalcique.

Cependant, les propriétés et la constitution des phosphates obtenus dépendent des conditions de séchage : on voit sur la figure 1 les courbes de thermopesée des précipités obtenus après des temps variables de séchage à la pression ordinaire. On remarque que la perte d'eau correspondant à la transformation du phosphate tricalcique précipité en phosphate tricalcique anhydre, qui se manifeste entre 600 et 700°C, est pratiquement nulle si le produit a été immédiatement traité sous vide; elle croît avec la durée du séchage à la température ordinaire et atteint une valeur limite de 0,5 mole d'eau pour 3 moles de phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$.



	temps de séchage	perte d'eau
II	0	∽ 0
III	5 heures	0,25
I	72 heures	0,50

Fig. 1. — Courbes thermogravimétriques des solides obtenus quand on fait varier le temps de séchage à la pression ordinaire. Les pertes d'eau correspondent au décrochement entre 500 et 800°C (exprimées en mole d'eau) et sont rapportées à 3 $Ca_3(PO_4)_2$.

On remarque en outre que la température de transformation du phosphate tricalcique précipité en phosphate tricalcique anhydre croît quand la perte d'eau augmente.

La spectrographie infrarouge permet de suivre l'évolution des solides lorsqu'on les chauffe à différentes températures comprises entre 20 et 900°C. On constate sur la figure 2 (spectres I et II) que l'intensité des bandes attribuées aux groupements OH^- (3 560 cm^{-1}) et HPO_4^{2-} (875 cm^{-1}) croît avec le temps de séchage à la pression ordinaire. D'autre part, si le précipité a été maintenu un temps suffisant à la pression ordinaire (spectre I) l'intensité de la bande HPO_4^{2-} diminue et l'intensité d'une bande attribuée au groupement $P_2O_7^{4-}$ (720 cm^{-1}) des pyrophosphates augmente quand la température s'élève jusqu'à 700°C. Au-delà de cette température, les bandes attribuées aux groupements OH^- et $P_2O_7^{4-}$ disparaissent simultanément.

Les résultats obtenus par spectrographie infrarouge ont été confirmés par l'analyse chimique, qui a permis de doser les groupements pyrophosphate et orthophosphate.

Ces résultats montrent que les phosphates séchés dans différentes conditions, se distinguent par leur teneur en ions OH^- et HPO_4^{2-} dans le réseau cristallin : les phosphates qui n'ont pas évolué au cours du séchage contiennent, en effet, une très faible quantité de ces ions, tandis que les phosphates séchés après un long maintien à la pression ordinaire contiennent ces deux ions en quantités beaucoup plus importantes.

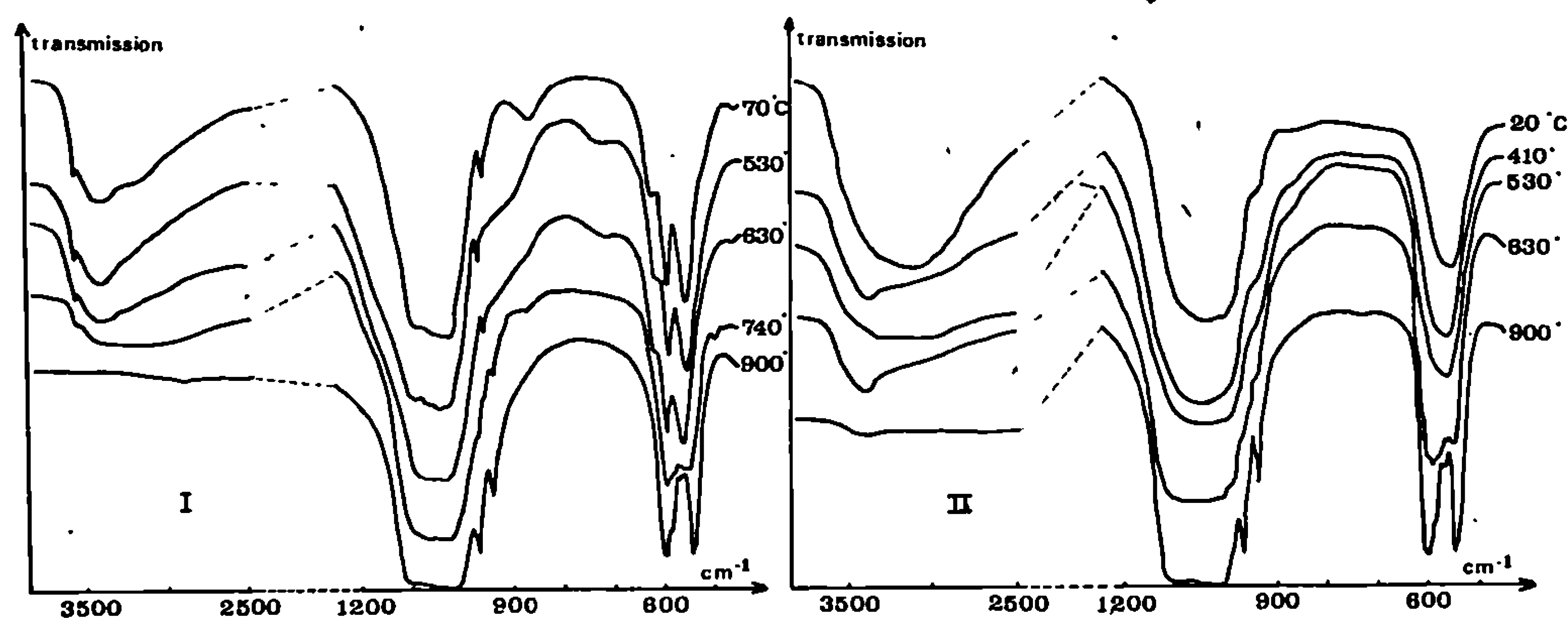


Fig. 2. — Spectre d'absorption infrarouge.

I. Solides obtenus après 72 h de séchage à la pression ordinaire et portés à différentes températures.

II. Solides obtenus quand ce temps de séchage est nul, et portés à différentes températures.

L'ensemble des résultats peut être interprété en considérant qu'au moment initial de la précipitation, les solides sont essentiellement constitués d'ions Ca^{2+} et PO_4^{3-}, mais qu'au cours du séchage ces derniers peuvent subir une hydrolyse exprimée par l'équation



$$PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + OH^-.$$

Cette hydrolyse conduit alors au fur et à mesure qu'elle se développe à une série de composés de formule

$$Ca_9 \square (HPO_4)_x (PO_4)_{6-x} (OH)_x \square_{2-x}, \qquad 0 \leq x \leq 1.$$

Quand on chauffe jusqu'à une température de 500°C les ions HPO_4^{2-} présents se condensent pour former des groupements pyrophosphate qui restent en solution solide dans le réseau. A partir de 550-700°C, les grou-

pements pyrophosphate et hydroxyle réagissent selon l'équation



$$P_2O_7^{4-} + 2OH^- \rightarrow 2PO_4^{3-} + H_2O \nearrow.$$

Cette interprétation rejoint celle de Winand [3] et de Berry [[1], [2], [4]]. Cependant, ces auteurs admettaient pour le phosphate tricalcique une composition définie [formule (II), $x = 1$], tandis que nos essais montrent qu'il correspond à ce phosphate un ensemble de solides qui contiennent des ions OH^- et HPO_4^{2-} en proportions variables.

L'examen par diffraction des rayons X des phosphates précipités ainsi préparés, indique qu'ils sont amorphes lorsqu'ils contiennent peu d'ions OH^- ($x < 0{,}5$) et que leur état de cristallisation s'améliore quand la teneur en ions OH^- augmente ($x > 0{,}5$).

Si l'on compare cette observation à l'augmentation de la température de destruction du réseau de l'apatite quand la teneur en ions OH^- croît (*fig.* 1), on peut penser que la stabilité du réseau des phosphates tricalciques apatitiques dépend, en particulier, de la présence de ces ions sur l'axe sénaire hélicoïdal.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) E. E. Berry, *J. inorg. nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 1585.

(2) E. E. Berry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1765.

(3) L. Winand, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 941.

(4) E. E. Berry, *J. inorg. nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 317.

(5) W. H. Nebergall et G. Kühl, *Naturwissenschaften*, 47, 1960, p. 254.

(6) G. Kühl et W. H. Nebergall, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 324, 1963, p. 313.

(7) G. Kühl, *J. inorg. nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 2127.

(8) W. E. Brown, J. P. Smith, J. R. Lehr et A. W. Frazier, *Nature*, 196, 1962, p. 1050.

(9) W. E. Brown, *Nature*, 196, 1962, p. 1048.

(10) J. C. Heughebaert et G. Montel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (Note de laboratoire à paraître).

(*Département de Chimie inorganique,*
Université Toulouse III,
Laboratoire associé au C. N. R. S.,
Chimie des Solides
et des Hautes températures,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse*, 04, *Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Utilisation des chlorures métalliques* in statu nascendi *comme catalyseurs de sulfu ation. Sulfures d'halogéno-aryles.* Note (*) de Mmes **Agica Šakić**, **Dusanka Rakin** et M. **Zlatko J. Binenfeld**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de deux composés de formule brute $C_{12}H_4S_3Cl_6$ et $C_{12}H_2S_3Cl_8$: l'hexachloro 2.2'-3.3'-4.4'-diphényl trisulfure fondant à 185-187° et l'octachloro 2.2'-3.3'-4.4'-6.6'-diphényl trisulfure fondant à 181-183°. Leur structure a été établie par l'analyse élémentaire, la masse moléculaire et le spectre infrarouge.

Continuant nos études sur les sulfures d'halogéno-aryles nous avons utilisé comme réactifs le chlorure S_2Cl_2, le 1.2.3-trichlorophényle, le 1.2.3.5-tétrachlorophényle et comme catalyseur Al.

Hormis les composés cités ou décrits dans notre travail précédent ([1]), peu de composés semblables ont été décrits dans la littérature.

Schmidt et coll. ([2]) en faisant réagir le soufre élémentaire avec différents halogéno-aryles ont isolé des polymères avec 40-80 % S, d'une masse moléculaire de 200 à 20 000. Dans ces synthèses, on peut toujours constater une perte d'atomes de chlore. Avec les *o*- ou *p*-dichlorophényle les résines obtenues contiennent 50 % du chlore initial.

Parmi les brevets publiés, le plus intéressant est celui de « Progyl » ([3]), surtout dans sa version américaine ([4]) puisque les auteurs ont réussi à obtenir des sulfures d'halogéno-aryles liquides très stables et solubles dans les huiles naphténiques. Selon eux, les bonnes caractéristiques de ces produits sont vraisemblablement attribuables aux mélanges des dimères possédant des noyaux différemment chlorés. Ces auteurs n'ont pas, jusqu'alors, isolé ou identifié ces produits.

Nos recherches ont pour but la synthèse et l'isolement des nouveaux polysulfures d'halogéno-aryles. Nous avons constaté que la synthèse se déroule comme dans notre travail précédent ([1]) et que le meilleur rendement a été obtenu avec Al comme catalyseur. Nous avons donc utilisé le même procédé ([1]).

Mode d'obtention du composé $C_{12}H_4S_3Cl_6$. — La synthèse a été décrite dans notre travail précédent ([1]).

Après évaporation à l'air de l'excès de 1.2.3-trichlorophényle et du chloroforme on obtient une masse amorphe brune. Le produit est recristallisé plusieurs fois dans le chloroforme bouillant et donne finalement des cristaux de couleur brun clair, F 185-187°, Rdt 70 %.

La masse moléculaire de cette substance 500 (théor. 457) a été déterminée par la méthode de Rast dans du camphre bisublimé, F 176°.

Analyse : formule brute $C_{12}H_4Cl_6S_6$ (F 185-187°); calculé %, C 31,5; H 0,88; S 21,0; Cl 46,6; trouvé %, C 31,8; H 1,2; S 20,8; Cl 46,3.

L'étude du spectre infrarouge a mis en évidence la substitution du noyau benzénique en position 1.2.3 et 4 par la présence des bandes à 835 et 1890 cm^{-1} [5]. Il s'agit donc du composé hexachloro 2.2'-3.3'-4.4'-diphényl trisulfure car, dans le cas d'un polymère, on trouverait d'autres types de substitution.

Ce composé a la même solubilité dans les différents solvants que son analogue le hexachloro 2.2'-4.4'-5.5'-diphényl-disulfure [6].

Mode d'obtention du composé $C_{12}H_2S_3Cl_8$. — En utilisant le même procédé de synthèse que pour le composé $C_{12}H_4S_3Cl_6$, après évaporation de chloroforme et du 1.2.3.5-tétrachlorophényle, il reste une masse brune. Le produit est recristallisé plusieurs fois dans le chloroforme bouillant, en présence du charbon animal; finalement, on obtient des cristaux d'une couleur jaunâtre, F 181-183°, Rdt 70 %. La masse moléculaire 500 (théor. 526).

Analyse : formule brute $C_{12}H_2Cl_8S_3$ (F 181-183°), calculé %, C 27,4; H 0,38; S 18,2; Cl 54,0; trouvé %, C 27,8; H 0,6; S 18,5; Cl 54,3.

L'étude du spectre infrarouge a mis en évidence la substitution du noyau benzénique en position 1.2.3.4 et 5 par la présence de deux bandes : l'une très intense à 900 cm^{-1}; l'autre d'une intensité moindre à 1760 cm^{-1} [5]. Selon les données analytiques, il s'agit donc de l'octachloro 2.2'-3.3'-4.4'-6.6'-diphényl-trisulfure.

Du point de vue de la substitution on doit envisager qu'il s'agit des réactions qui ne dépendent pas uniquement de la distribution primitive des charges dans la molécule et de la nature des réactifs. De ce fait, les réactions ne s'effectuent pas toujours dans les positions attendues. En réalité, bien que l'on puisse expliquer convenablement un certain nombre des substitutions dans les systèmes conjugués où les sites positifs et négatifs sont très distinctement localisés, il est beaucoup plus difficile de déterminer où a lieu la substitution primaire, par exemple dans les hydrocarbures aromatiques lorsque la molécule entière possède la même charge électrique (on pense seulement aux électrons π). Pour les composés décrits ci-dessus, il s'agit plutôt d'un effet inductif du substituant. Dans les synthèses avec le 1.2.4-trichlorophényle, pour la formation d'une liaison covalente avec le réactif cationoïde, les positions 3 et 5 sont polarisées avec la même intensité, tandis que la position 6 l'est beaucoup moins. Dans nos synthèses [1], la substitution s'effectuait exclusivement dans la position 5. Dans les synthèses avec le 1.2.3-trichlorophényle la position de substitution préférentielle est la position 4 tandis que la position 5 l'est beaucoup moins. Comme nous l'avons montré la substi-

tution, dans notre synthèse, s'est réellement effectuée en position 4. Pour les benzènes tétrahalogénés, ces constatations ne jouent aucun rôle, puisque dans le cas de dimère il n'existe qu'une possibilité de substitution.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) A. ŠAKIĆ, A. F. DAMANSKI et Z. J. BINENFELD, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1779.

(2) Brit. 1.100.273.

(3) Fr. 1.335.514.

(4) U. S. 3.311.663.

(5) C. W. YOUNG, R. B. DU WALL et V. WRIGHT, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 709.

(6) O. M. TSHERNTSOV et V. J. MUR, *J. Gen. Chem.*, 29, 1959, p. 2271.

(*Institut de Chimie,*
Technologie et Métallurgie,
Njegoševa 12,
Belgrade, Yougoslavie.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'extraction de l'acide thiocyanique par la méthylisobutyleétone indicatrice d'une dimérisation des ions thiocyanate en phase aqueuse.* Note (*) de Mme **Louise Schriver**, transmise par M. Georges Champetier.

L'extraction de l'acide thiocyanique par la méthylisobutylcétone a été étudiée par S. Tribalat qui a montré que la connaissance de la constante apparente de partage K est indicatrice de la concentration des ions H^+ et SCN^- libres dans la phase aqueuse, ce qui permet d'étudier des réactions dans lesquelles ces ions se trouvent impliqués [(1) à (4)].

En vue d'étudier l'extraction du thiocyanate de zirconium par le même solvant, nous avons repris cette étude avec des solutions concentrées d'ions thiocyanate (SCN^- initial variant de 0,5 à 3 M) en milieu acide chlorhydrique (0,5, 1, 1,5 et 2 N initial) et chlorure d'ammonium pour amener la force ionique I à 4,3 à l'équilibre.

Les résultats obtenus nous ont conduite à supposer, à ces concentrations, l'existence en solution aqueuse, d'ions thiocyanate polymérisés.

Désignons par C_E la concentration du thiocyanate total en phase aqueuse, grandeur que nous allons suivre en fonction du rapport $(\overline{HSCN})/(H^+)$ (par mesure de commodité, nous avons adopté la nouvelle convention pour désigner les différentes phases : la barre placée au-dessus de HSCN est relative à la phase organique).

Pour les quatre séries d'essais caractérisées par une concentration initiale donnée de HCl, on trouve une relation de la forme

$$C_E = A_t \left[\frac{(\overline{HSCN})}{(H^+)} \right]^{n_a}$$

qui peut s'écrire :

$$\log C_E = n_a \log \frac{(\overline{HSCN})}{(H^+)} + \log A_t.$$

En représentant pour les différentes séries,

$$\log C_E = f\left[\log \frac{(\overline{HSCN})}{(H^+)} \right],$$

nous obtenons des droites dont les pentes sont respectivement :

$n_a = 1,20$	pour	HCl	initial	0,5 N	(avec $A_t = 0,061$)
$n_a = 1,27$	»	»	»	1 N	(» $A_t = 0,096$)
$n_a = 1,33$	»	»	»	1,5 N	(» $A_t = 0,12$)
$n_a = 1,40$	»	»	»	2 N	(» $A_t = 0,13$)

(n_a est proportionnel à HCl initial).

Nous avons essayé d'établir l'équation théorique reliant C_E à $(\overline{HSCN})/(H^+)$ en supposant que :

— en solution aqueuse, on a une faible polymérisation des ions thiocyanate $K_1 = (S_nC_nN_n^{-n})/(SCN^-)^n$;

— la solution aqueuse contient surtout des ions SCN^- et très peu de moles de HSCN. En effet, la constante d'acidité K_a de HSCN a été trouvée égale à 5 à force ionique 3 [5]. L'acidité de nos solutions aqueuses à l'équilibre n'ayant pas dépassé 0,4 N, la proportion de moles d'acide est toujours restée inférieure à 10 %;

— l'extraction se fait sur des moles neutres de HSCN ou des paires d'ions non dissociées aux concentrations étudiées; la méthode utilisée ne permettant pas de distinguer les espèces, nous avons désigné par $\overline{HSCN}$ la concentration de l'acide thiocyanique dans le solvant :

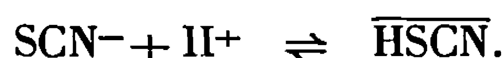


$$\mathrm{HSCN} \rightleftharpoons \overline{\mathrm{HSCN}} \quad \text{avec} \quad R = \frac{(\overline{\mathrm{HSCN}})}{(\mathrm{HSCN})}.$$

Nous trouvons pour une extraction i :

$$C_{E_i} = \frac{K_a}{R}\frac{(\overline{\mathrm{HSCN}})_i}{(\mathrm{H}^+)_i} + n K_1 \left[\frac{K_a}{R}\frac{(\overline{\mathrm{HSCN}})_i}{(\mathrm{H}^+)_i}\right]^n,$$

K_a/R se trouve être l'inverse de la constante de l'équilibre



$$\mathrm{SCN}^- + \mathrm{H}^+ \rightleftharpoons \overline{\mathrm{HSCN}}.$$

Nous avons essayé, à l'aide d'un programme de calcul automatique, de vérifier cette équation avec nos valeurs expérimentales, en calculant les constantes K_a/R, K_1 et n par approximations successives.

Nous cherchons

$$K_1 = \frac{C_{E_i} - \dfrac{K_a}{R}\dfrac{(\overline{\mathrm{HSCN}})_i}{(\mathrm{H}^+)_i}}{n\left[\dfrac{K_a}{R}\dfrac{(\overline{\mathrm{HSCN}})_i}{(\mathrm{H}^+)_i}\right]^n}$$

pour différentes valeurs de K_a/R et de n et nous essayons de trouver celles qui conduisent à $K_1 = \mathrm{Cte}$ pour toutes les valeurs de C_{E_i} et $(\overline{HSCN})_i/(H^+)_i$ déterminées expérimentalement.

Les valeurs successives données à K_a/R sont, en fait, limitées. En effet, lorsque C_E tend vers zéro, la formule expérimentale trouvée

$$C_E = A_i\left[\frac{(\overline{\mathrm{HSCN}})}{(\mathrm{H}^+)}\right]^{n_a}$$

s'identifie avec

$$C_E = \frac{K_a}{R}\frac{(\overline{\mathrm{HSCN}})}{(\mathrm{H}^+)} \quad [1].$$

Nous pouvons donc écrire que A, dans la formule expérimentale obtenue, serait équivalent à K_a/R. Dans le programme, on a donc fait varier K_a/R autour des valeurs indiquées ci-dessus pour A_i et essayé successivement $n = 2$, 3 et 4. Une première série de calculs nous a permis d'éliminer rapidement l'hypothèse $n = 3$ et 4 et de choisir pour K_a/R la valeur la plus probable. Une deuxième série de calculs effectués avec les valeurs affinées de C_E et de $(\overline{HSCN})/(H^+)$ permet de vérifier l'équation et de déterminer les constantes. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus pour les quatre séries d'essais. Chaque série comprend une douzaine de points expérimentaux.

HCl initial.	n.	K_1 de l'ordre de	$\frac{K_a}{R}$ de l'ordre de
0,5 N	2	0,4	0,0639
1 N	2	0,4	0,0997
1,5 N	2	0,4	0,127
2 N	2	0,4	0,144

Nous obtenons donc la valeur $K_1 \sim 0,4$, pour $I = 4,3$ à l'équilibre (NH_4^+ de 4,1 à 2,5 M et H^+ initial de 0,5 à 2 N), pour laquelle nous ne donnons présentement qu'un ordre de grandeur, étant donné les variations observées de l'autre constante K_a/R.

D'autres séries d'essais sont en cours.

Notre conclusion sur la dimérisation des ions thiocyanate est aussi celle à laquelle parviennent indépendamment Ruch et S. Tribalat. Ces chercheurs interprètent ainsi, l'un qualitativement, des données expérimentales cryoscopiques relatives à l'acide thiocyanique [6], l'autre quantitativement, la diminution de l'extraction de ce même acide avec l'augmentation de la concentration des ions thiocyanate en phase aqueuse [7].

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) S. Tribalat, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5586.
(2) S. Tribalat et J.-M. Caldero, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2828.
(3) D. Delafosse, *Thèse*, Paris, 1956.
(4) J. M. Caldero, *Thèse*, Paris, 1965.
(5) S. Tribalat et J. M. Caldero, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 774.
(6) Ruch, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 77, 1912, p. 51.
(7) S. Tribalat, Résultats non publiés.

(*Laboratoire de Chimie* 12,
8, *rue Cuvier*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction de suspensions aqueuses de* $Co(OH)_2$ *par l'hydrogène sous pression dans des conditions hydrothermales.* Note (*) de MM. RAYMOND SOUBIROUS, JEAN GUENOT, FERNAND FIEVET et MICHEL FIGLARZ, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude par microscopie électronique du métal pulvérulent résultant de la réduction par l'hydrogène d'une suspension aqueuse d'hydroxyde de cobalt II permet d'observer la formation de deux types de particules métalliques d'habitus bien différenciés provenant de deux modes distincts de germination-croissance.

La possibilité d'obtenir des poudres métalliques grâce à la réduction, par l'hydrogène sous pression, de solutions salines aqueuses est connue depuis longtemps ([1]). L'application de cette méthode à la production industrielle de métaux pulvérulents a connu un certain développement au cours des dernières années [([2]), ([3])], en particulier dans le cas du cobalt et du nickel.

Il est également possible de réduire, par l'hydrogène sous pression, des suspensions aqueuses d'hydroxydes métalliques très peu solubles. Quoique ce type de réaction présente l'intérêt de conduire à un métal de grande pureté, les travaux qui lui sont consacrés sont rares ([4]).

Les résultats que nous présentons ici ont trait à la morphologie des particules du métal en relation avec le mécanisme de l'apparition et de la croissance de la phase métallique dans le cas de la réduction de l'hydroxyde de cobalt $Co(OH)_2$.

L'hydroxyde de départ est constitué de plaquettes hexagonales d'un diamètre de 800 à 4 000 Å. Les expériences ont été effectuées dans un récipient en acier inoxydable placé dans un autoclave sous une pression partielle d'hydrogène de 20 bars (mesurée à 25°C) et à des températures constantes comprises entre 150 et 270°C ([5]). Dans ces conditions, la vitesse de réduction est toujours assez faible en dépit de son augmentation en fonction de la température : ainsi, après 5 h de réaction à 150°C, le taux de transformation est de 10 % et il est de 90 % à 270°C au bout du même temps. Pendant la réduction, la suspension aqueuse est fortement agitée, on observe cependant, en fin de réaction, une certaine concentration du produit de réaction sur les parois métalliques du vase réactionnel.

L'examen par microscopie et microdiffraction électroniques révèle que les deux phases solides hydroxyde et métal se présentent sous forme de particules distinctes. Cela indique que le métal se développe par un mécanisme de germination-croissance à partir de la phase liquide, sans inter-

vention directe du solide initial, la solubilité de $Co(OH)_2$ quoique très faible jouant un rôle fondamental.

Les caractères morphologiques du métal sont indépendants de la température de traitement.

On observe deux types bien différenciés de particules métalliques :

1° Des particules de forme géométrique assez mal définie reliées entre elles pour former des filaments enchevêtrés (*fig.* 1) qui atteignent une

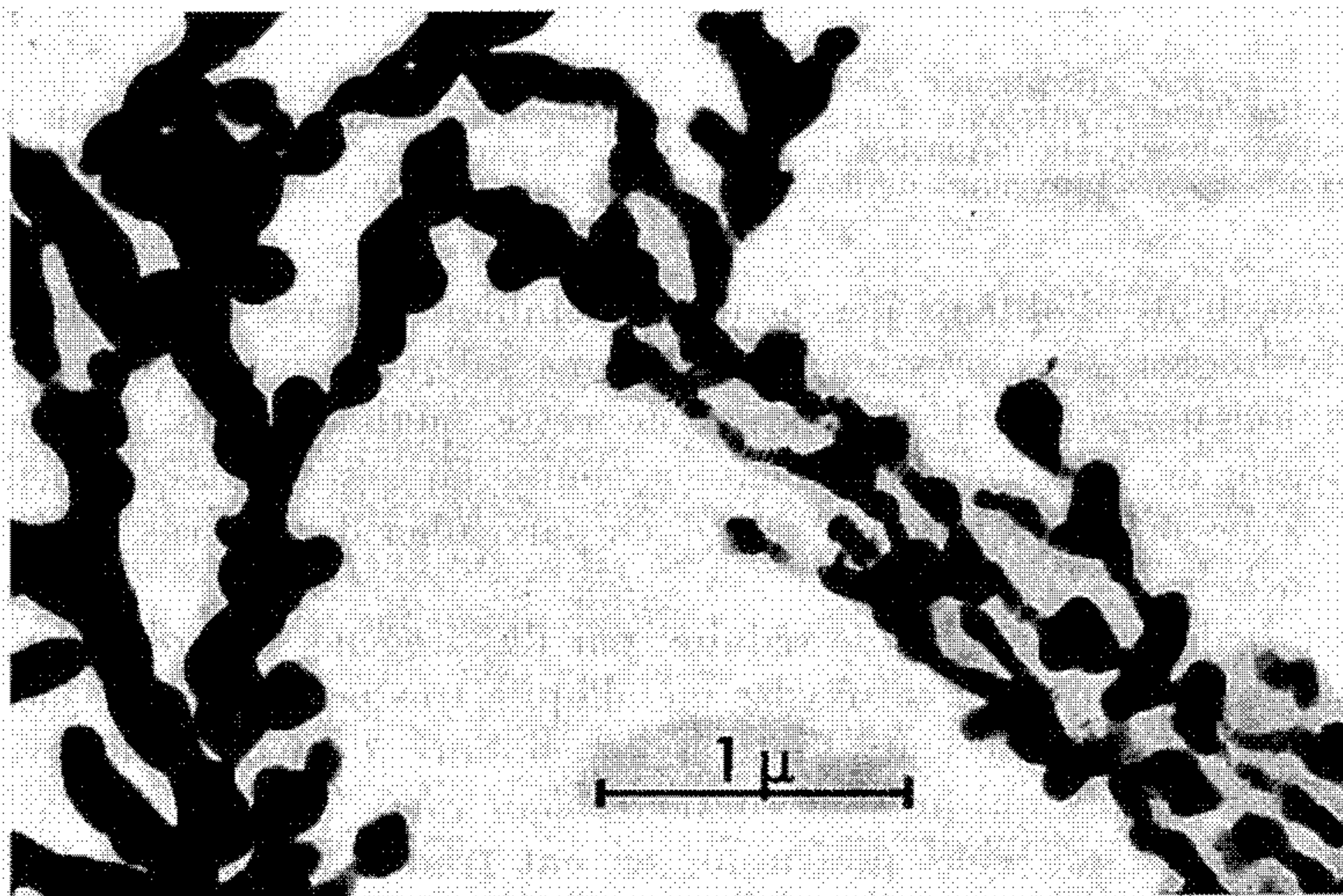


Fig. 1. — Particules de cobalt en forme de filaments.

longueur de plusieurs microns et dont l'épaisseur varie de 500 à 1000 Å. On peut remarquer sur la micrographie les franges dues à l'existence de fautes d'empilement.

2° Des plaquettes hexagonales d'un diamètre voisin du micron (*fig.* 2). Les diagrammes de microdiffraction électronique montrent que l'on a affaire à des plaquettes de cobalt hexagonal monocristallines posées le plus souvent sur une face (00.1) et quelquefois (02.1). Ce type de particules est largement prépondérant lorsque l'échantillon examiné est prélevé au voisinage des parois.

La grande différence entre l'habitus de ces deux types de particules indique clairement que leur développement s'effectue suivant deux types distincts de germination-croissance.

La plupart des auteurs [(2), (3), (4)] s'accordent à reconnaître le caractère hétérogène de la germination de la phase métallique lors de la réduction des solutions de sels de cobalt par l'hydrogène. Notre observation de

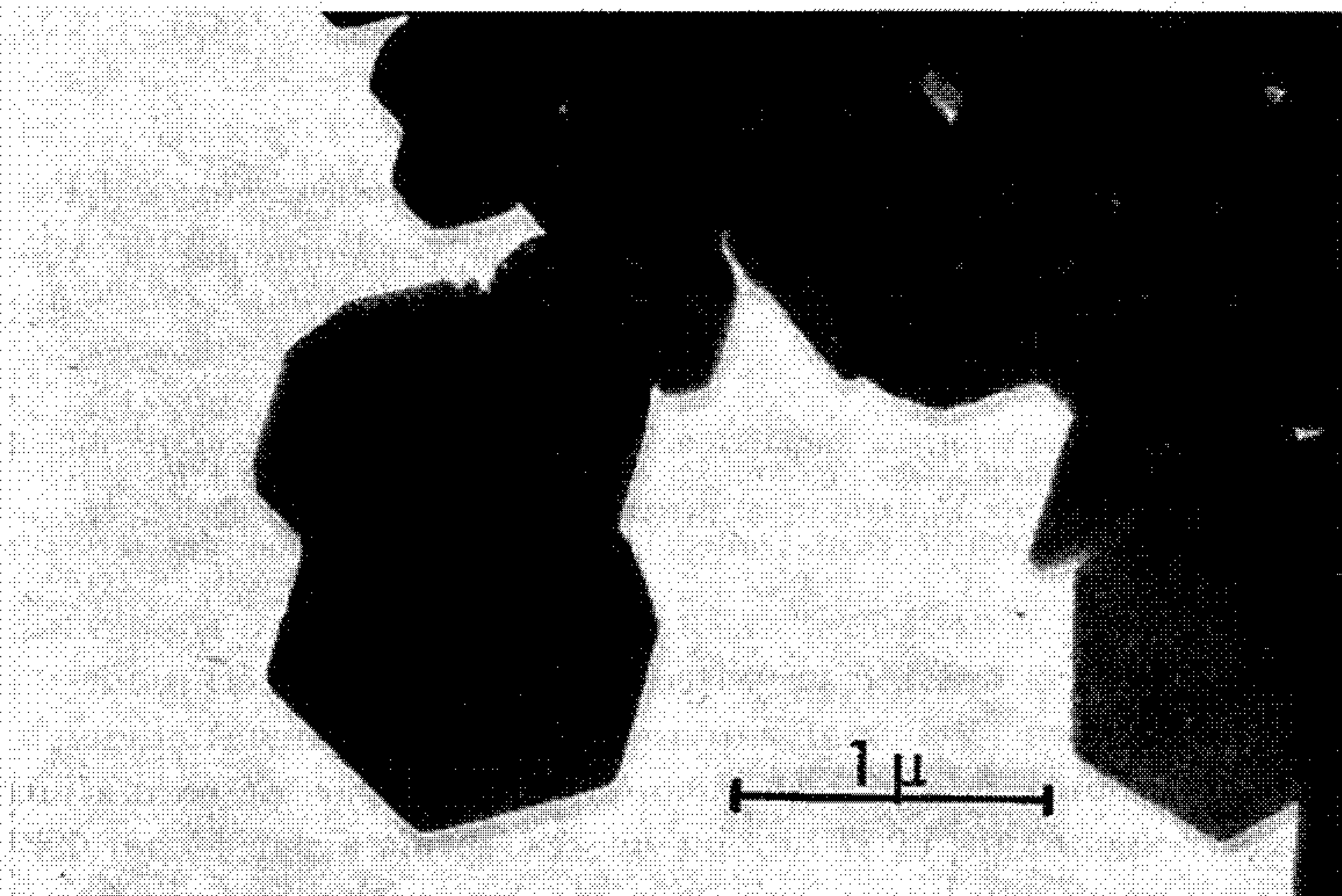


Fig. 2. — Particules de cobalt en forme de plaquettes hexagonales.

l'influence des parois métalliques sur le développement des plaquettes hexagonales confirme ce point de vue. En revanche, la formation des filaments s'explique plus vraisemblablement par la croissance de particules résultant d'une germination au sein de la phase liquide.

Une étude plus poussée doit permettre de vérifier cette hypothèse et de mettre au point la préparation de cobalt constitué d'un seul type de particules.

(*) Séance du 4 mai 1970.

(1) N. Beketoff, *Comptes rendus*, 48, 1859, p. 442.

(2) A. R. Burkin et F. D. Richardson, *Powder Metal.*, 10, 1967, p. 34.

(3) F. Habashi, *Chemiker-Ztg, Chem. App.*, 93, 1969, p. 843.

(4) G. N. Dobrokhotov, N. I. Onuchkina et Z. L. Ratner, *Cvetn. Metally*, 35, 1962, p. 44.

(5) R. Soubirous, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1970.

(Faculté des Sciences d'Amiens,
Laboratoire de Chimie
des Solides pulvérulents,
33, rue Saint-Leu,
80-Amiens, Somme

et *Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoire de Chimie des Solides,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isolement des anomères des méthyl-glycosides oxydés en position* 2. Note (*) de M. **Kostas Antonakis**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'isolement de deux formes anomériques de certains méthyl-glycosides difficiles à dissocier, a été réussi après l'oxydation de la fonction alcool en 2 du glycoside protégé. En dehors de l'intérêt que présentent les céto-2 glucosides, on peut considérer que ce procédé peut contribuer à la détermination des structures glucidiques.

Diverses solutions ont été proposées ces dernières années pour la synthèse stéréosélective des α-glycopyranosides. Notamment Lemieux et coll. [1] ont abouti à des α-D-glucopyranosides par désoximation des ulosides correspondants et réduction de ces derniers par le borohydrure de sodium. Cependant la généralisation de ces méthodes indirectes n'est pas aisée et la préparation des α-méthyl-glycosides par la méthode de Fischer [2] est la plus couramment utilisée bien qu'elle conduise souvent à des mélanges anomériques. La séparation de ces mélanges présente parfois de grandes difficultés et mêmes celle des dérivés préparés par estérification ou acétalation de ces glycosides n'est pas toujours facile.

Nous proposons une méthode de séparation des isomères glycosidiques qui consiste en l'oxydation de l'OH en 2. Nous venons de constater en effet que des α et β-méthyl-céto-2 glycosides obtenus par oxydation des mélanges anomériques de dérivés méthyl-glycosides, à l'aide du mélange DMSO/Ac_2O sont facilement isolés à l'état pur.

Les premiers résultats de ces travaux concernent en particulier deux glycosides.

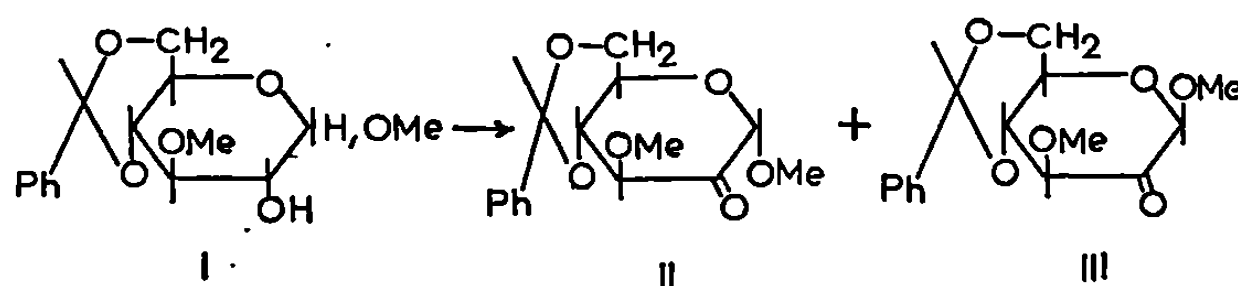
1. Méthyl-O-méthyl-3 D-glucopyranoside. — Ce glucoside préparé par la méthode de Fischer est un mélange anomérique très difficilement séparable. Le dérivé benzylidène-4 (I) obtenu à partir de ce glycopyranoside est également difficile à séparer en ses deux constituants anomériques. Mais l'oxydation de ce dernier (I) par le mélange DMSO/Ac_2O (introduction du groupement cétonique en 2) nous a permis d'obtenir très aisément les deux isomères, sans séparation chromatographique, caractérisés par les constantes suivantes : méthyl-O-méthyl-3 benzylidène-4.6-α-D-glucopyranosidulose (II), F 137°, $[\alpha]_D$ + 49 (MeOH) et méthyl-O-méthyl-3 benzylidène-4.6-β-D-glucopyranosidulose (III), F 172°, $[\alpha]_D$ — 90 (MeOH).

2. Méthyl-désoxy-3-D-galactopyranoside. — L'application de la méthode de Fischer au désoxy-3 D-galactose a permis à Zinner et coll. [3]

d'obtenir le méthyl désoxy-3 D-galactoside avec les constantes suivantes (F 138°, $[\alpha]_D + 56$), auquel ils assignaient la configuration α. Plus tard en, suivant la même méthode, nous aboutissions, à un méthyl-désoxy-3 D-galactoside (IV) identique ([4]), F 140°, $[\alpha]_D + 56$. En revanche lorsque ce méthyl-désoxygalactopyranoside a été synthétisé par d'autres voies [([5]), ([6])], les constantes trouvées n'étaient pas les mêmes. Parmi les différentes hypothèses, celle d'un mélange anomérique de l'une des formes obtenues ([7]), semble plausible *a priori.*

En effet nous avons récemment constaté que l'oxydation du dérivé benzylidène-4.6 (V) préparé à partir du composé (F 140°) aboutissait à deux céto-2 hexopyranosides isomères, que nous isolions facilement.

Nous venons de faire une étude sur les produits de cette oxydation et de montrer qu'il s'agit de deux formes anomériques α et β du même méthyl-céto-2 désoxy-3 galactopyranoside et que par conséquent le



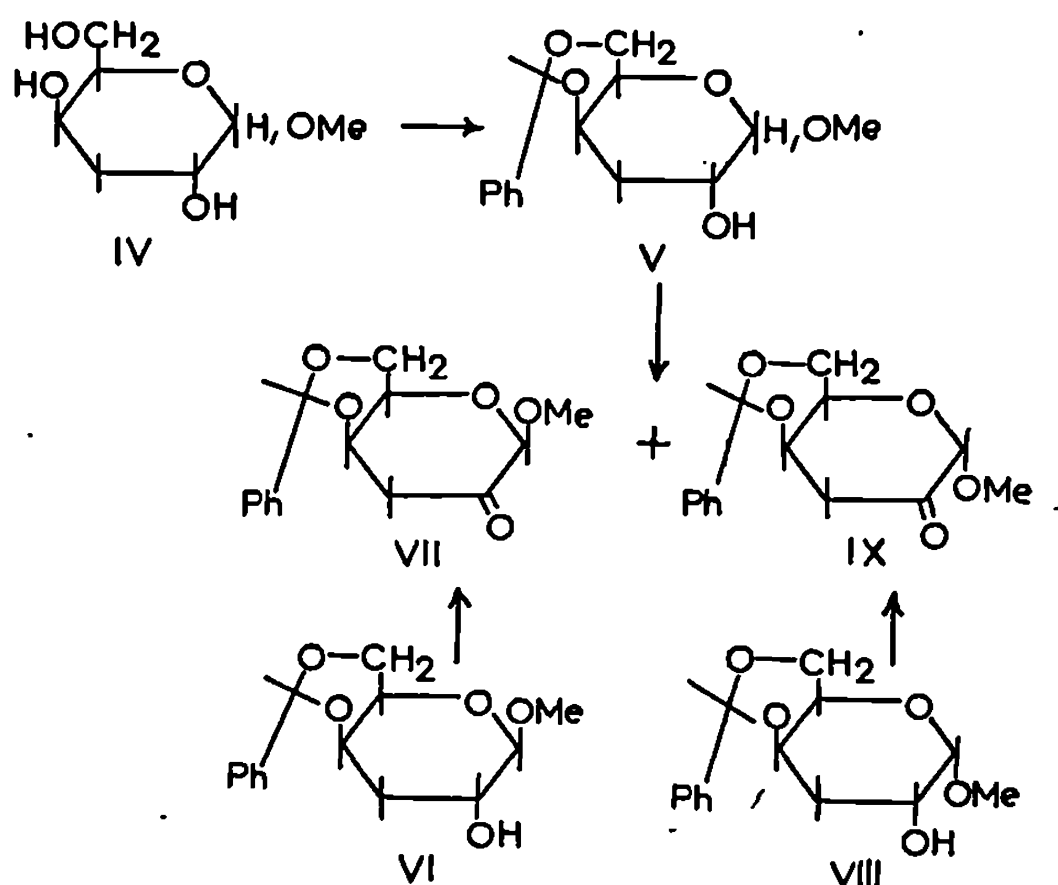
méthyl désoxy-3 D-galactoside (IV) (F 140°) est en réalité un mélange anomérique très difficile à dissocier en les deux isomères qui le composent.

Pour le prouver, trois opérations ont été nécessaires :

a. Nous sommes partis de l'isomère β du méthyl-désoxy-3 D-galactopyranoside dont la structure est bien définie [([4]), ([8])] et avons synthétisé le dérivé benzylidène correspondant (VI) ([8]) (F 206-207°) ; $[\alpha]_D - 120$ (MeOH). Nous avons ensuite oxydé ce dernier (VI) avec le mélange DMSO/Ac_2O et obtenu le méthyl désoxy-3 benzylidène-4.6-β-D-galactopyranosidulose (VII) ([9]) [F 193°, $[\alpha]_D^{20} - 80$, (MeOH)].

b. D'autre part nous avons synthétisé le α-méthyl-désoxy-3 D-galactopyranoside par la méthode d'Overend, F 160° $[\alpha]_D + 140$ (MeOH) et à partir de cet hexoside on a préparé le dérivé benzylidène correspondant (VIII) [F 167, $[\alpha]_D^{20} + 93$ (MeOH)] ([5]). L'oxydation de ce dernier par le même procédé nous a conduit au méthyl désoxy-3 benzylidène-4.6-α-D-galactopyranosidulose (IX) [F 147-148°, $[\alpha]_D + 107$ (MeOH)].

c. Les mêmes opérations (fixation du benzylidène et oxydation par le DMSO/Ac_2O) appliquées au désoxy-galactoside (F 140°) (IV) ont abouti à deux sucres cétoniques, isomères (les analyses et les spectres infrarouges de deux composés coïncident) (A) et (B) ayant les caractéristiques suivantes : Produit (A) : F 193-194°, $[\alpha]_D - 79$ et produit (B) : F 147-148°, $[\alpha]_D + 107$ (MeOH).



La comparaison des quatre produits ainsi obtenus montre donc sans ambiguïté que (A) est identique à (VII) et (B) à (VIII) (points de fusion mélangés, spectres, analyses et enfin constantes physiques).

Il semble donc que la suppression de l'asymétrie du C_3 constitue une modification importante de la structure de la molécule glucidique pour que la syncristallisation des deux isomères ne soit pas aisée.

Ce procédé est rendu possible grâce aux oxydants qui agissent sur des glucides stériquement encombrés. Outre les avantages que représente cette méthode dans la détermination des structures, elle offre un intérêt certain, en raison de l'importance biologique des sucres cétoniques.

(*) Séance du 4 mai 1970.

(1) R. U. Lemieux, R. Suemitsu et S. W. Gunner, *Canad. J. Chem.*, 46, 1968, p. 1040.
(2) E. Fischer, *Chem. Ber.*, 26, 1893, p. 2400.
(3) H. Zinner, B. Ernst et F. Kreienbring, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 821.
(4) K. Antonakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2112.
(5) H. Huber et T. Reichtein, *Helv. Chem. Acta*, 31, 1948, p. 1645.
(6) E. J. Hedgley, W. G. Overend et R. A. C. Rennie, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4701.
(7) K. W. Schultze, Communication personnelle.
(8) M. Dahlgard, B. H. Chastain et Ru-Jen Lee Han; *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 929.
(9) K. Antonakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 122.

(*Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer,*
C. N. R. S., B. P. n° 8,
94-*Villejuif*, *Val-de-Marne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitutions électrophiles de la* 2 H-*benzoxazine*-1.4 *one*-3 : *acylation et chlorosulfonation.* Note (*) de MM. **Henri Técher, Michel Kryvenko, Marc Lavergne** et **Marcel Pesson**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acylation et la chlorosulfonation de la 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (I) sont sélectives et conduisent respectivement aux acyl-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (II) et aux chlorosulfonyl-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (VII, X = Cl) dont les structures sont démontrées.

La 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (I) est susceptible de se prêter à des réactions de substitution électrophile. Parmi celles déjà examinées, la nitration [([1]), ([2])] fournit la nitro-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3; la bromation aboutit, selon les conditions, soit à la bromo-6, soit à la dibromo-6.7 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 ([3]). A notre connaissance, l'action de la chlorhydrine sulfurique n'a été mise en œuvre qu'avec des dérivés substitués en 6, telle la chloro-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 qui, après traitements successifs par $ClSO_3H$ et $HONH_4$, donne la chloro-6 sulfamoyl-7 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 ([4]).

Au cours de recherches sur les dérivés de la benzoxazine-1.4 susceptibles de présenter des actions pharmacologiques, nous avons été amenés à étudier deux types de substitutions électrophiles de la 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (I) elle-même : l'acylation et la chlorosulfonation.

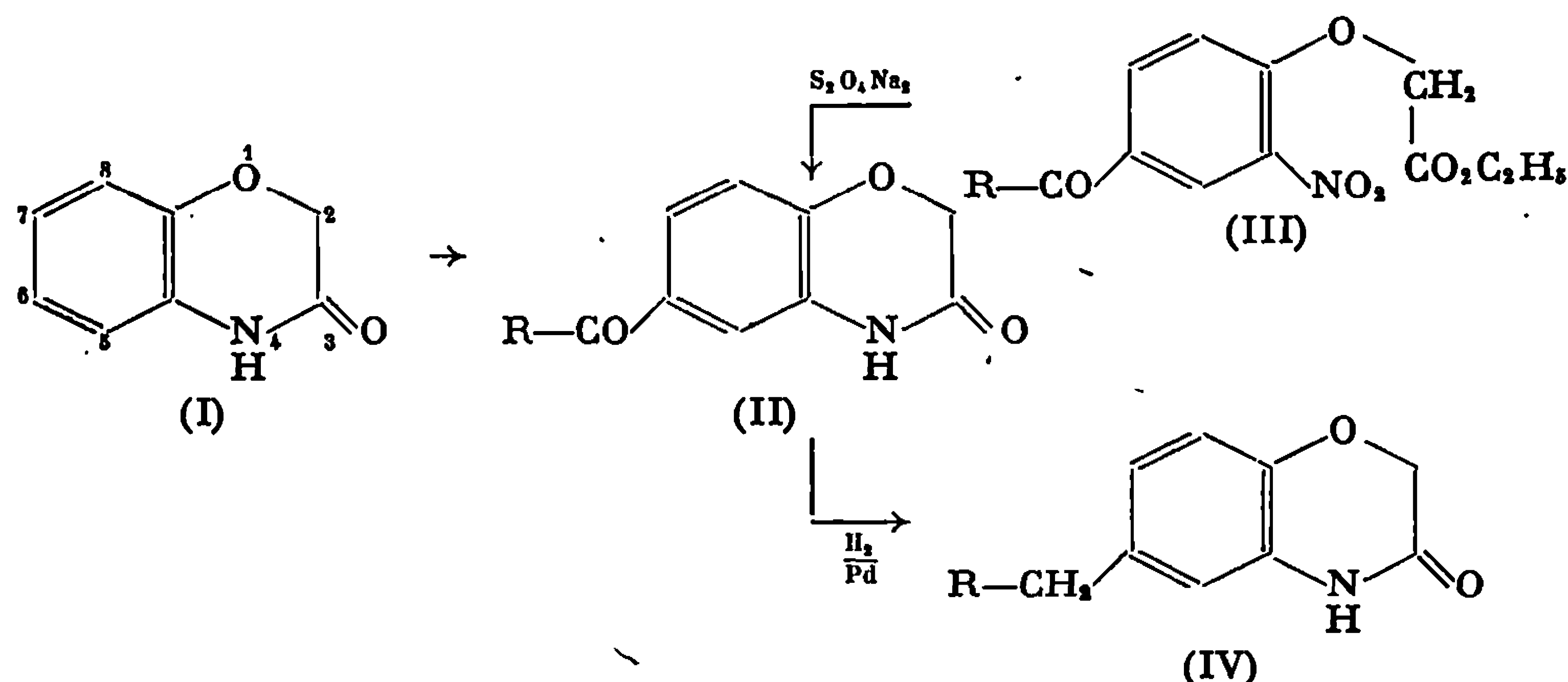
Acylation. — La réaction de Friedel et Crafts s'effectue aisément et sélectivement sur le sommet 6 : elle n'aboutit qu'à des acyl-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (II). L'agent acylant peut être pris parmi les chlorures d'acides et les anhydrides aliphatiques ou aromatiques.

L'acylation est conduite, soit (*a*) par addition de $AlCl_3$ au mélange de (I) et du chlorure ou de l'anhydride d'acide dans le chlorure de méthylène ou le dichloro-1.2 éthane, soit (*b*) traitement de la suspension de (I) dans le solvant par le catalyseur, puis addition du réactif acylant. Au cours de ce dernier processus, (I) se combine avec l'halogénure métallique pour former un complexe soluble dans le milieu, avec dégagement de HCl. Les conditions optimales utilisent un excès de catalyseur : 2,1 ou 3,3 moles pour, respectivement une molécule de chlorure ou d'anhydride d'acide.

Ainsi, la suspension de (I) (0,2 mole) dans CH_2Cl_2 (250 ml) additionnée de 0,2 mole de chlorure d'acétyle, entre 0 et 5°, sous agitation, est traitée par $AlCl_3$ (0,42 mole), puis abandonnée 1 h à cette température et 1 h à 40°.

On isole, après les traitements habituels, l'acétyl-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (II, $R = CH_3$), F 195° [5] (Rdt 79 %); spectre infrarouge (KBr) : ν (NH) 3 200 cm^{-1} (faible), ν (C=O) 1690 et 1675 cm^{-1}. D'autres chlorures d'acides ont été opposés à (I) et les dérivés cétoniques suivants ont été obtenus : chloroacétyl-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (II, $R = CH_2Cl$), F 230° (Rdt 89 %); propionyl-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (II, $R = CH_2—CH_3$), F 175° (Rdt 62 %); β-chloropropionyl-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (II, $R = CH_2—CH_2Cl$), F 197° (Rdt 61 %); γ-chlorobutyryl-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (II, $R = CH_2—CH_2—CH_2Cl$), F 150° (Rdt 83 %).

Les anhydrides, acétique, succinique, maléique et phtalique, donnent respectivement : (II, $R = CH_3$) (Rdt 56 %), F 195°, identique au produit décrit ci-dessus; (β-carboxypropionyl)-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (II, $R = CH_2—CH_2—COOH$), F 239° (Rdt 80 %); (β-carboxyacryloyl)-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (II, R = —CH=CH—COOH), F 265° (Rdt 75 %); (O-carboxybenzoyl)-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 [II, $R = C_6H_4COOH(o)$], F 265° (Rdt 67 %).



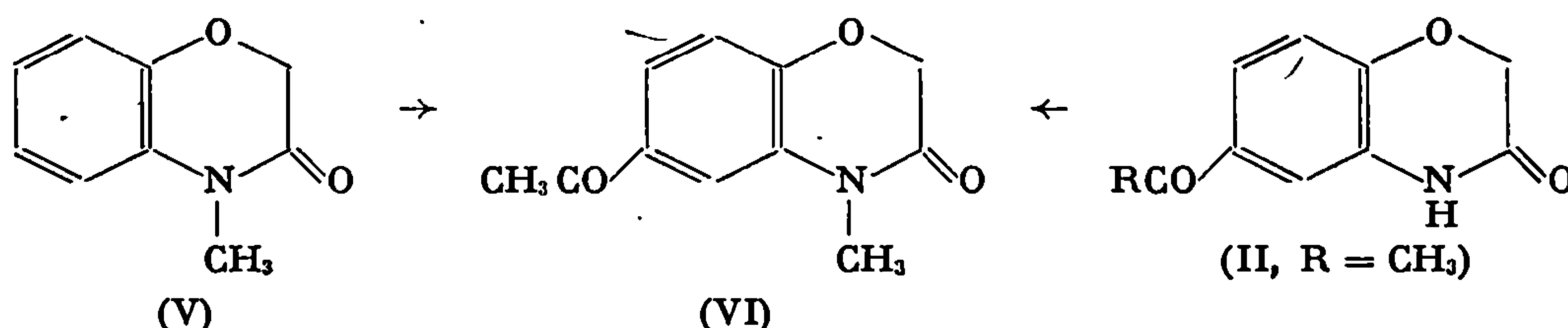
La position de l'acyle, a pu être démontrée pour quelques termes, de deux manières : préparation des composés (II) par réduction sélective des α-(acyl-4 nitro-2 phénoxy) acétates d'éthyle (III), ou hydrogénolyse des cétones (II) en alkyl-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (IV), identifiables avec celles provenant de la synthèse univoque à partir des alkyl-4 nitro-2 phénols.

L'α-(acétyl-4 nitro-2 phénoxy) acétate d'éthyle (III), F 85° (Rdt 68 %), obtenu par action du chloracétate d'éthyle sur l'acétyl-4 nitro-2 phénol [6], réduit par l'hydrosulfite de sodium, en milieu pyridinique aqueux, au reflux, donne (II, $R = CH_3$), F 195°, identique au produit de l'acétylation de (I).

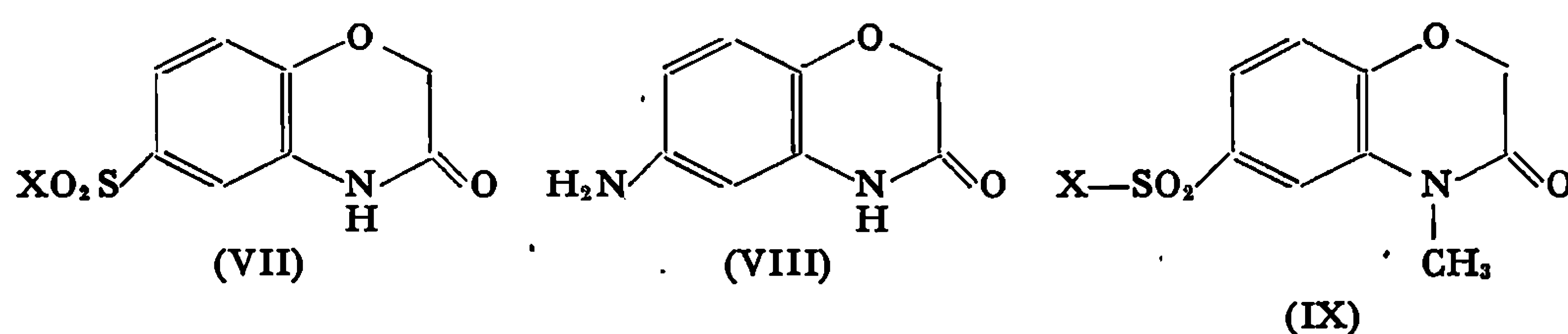
L'hydrogénolyse de la chlorocétone (II, $R = CH_2Cl$), en milieu acétique, en présence de charbon palladié à 5 %, fournit l'éthyl-6 2 H-benzoxazine-1.4 one-3 (IV, $R = CH_3$), F 163° (Rdt 85 %), identique à celle décrite [7].

La chlorocétone (II, R = $CH_2—CH_2—CH_2Cl$), dans l'acide acétique, est hydrogénolysée (charbon palladié à 5 %) en (γ-chlorobutyl)-6 2H-benzoxazine-1.4 one-3, huile incristallisable, qui, soumise à une nouvelle réduction catalytique, dans l'éthanol en présence de triéthylamine, donne la *n*-butyl-6 2H-benzoxazine-1.4 one-3 (IV, R = $CH_2—CH_2—CH_3$), F 110° [8].

D'autres dérivés de (I), substitués en 2 et 4, ont été également acylés : à titre d'exemple, la méthyl-4 2H-benzoxazine-1.4 one-3 (V) [9], donne (Rdt 72 %) l'acétyl-6 méthyl-4 2H-benzoxazine-1.4 one-3 (VI), F 158°, obtenue également par méthylation (sulfate de méthyle, soude diluée de (II, R = CH_3).



Chlorosulfonation. — L'addition de la 2H-benzoxazine-1.4 one-3 (I), sous agitation, à la chlorhydrine sulfurique en excès (5 moles) refroidie à 10°, suivie d'un chauffage à 45° (2 h), donne la chlorosulfonyl-6 2H-benzoxazine-1.4 one-3 (VII, X = Cl), F 192° (Rdt 71 %). Le même sulfochlorure est obtenu à partir de l'amino-6 2H-benzoxazine-1.4 one-3 (VIII) [10], par application de la méthode de Meerwein [11] : décomposition du chlorure de diazonium issu de (VIII), par SO_2 en milieu acétique, en présence de chlorure cuivrique. Ce sulfochlorure, quel que soit son mode d'obtention, fournit par action de l'ammoniaque, la même sulfamoyl-6 2H-benzoxazine-1.4 one-3 (VII, X = NH_2), F 256° déjà préparée par une autre voie [12]. Avec la pipéridine, (VII, X = Cl) forme la pipéridinosulfamoyl-6 2H-benzoxazine-1.4 one-3 (VII, X = NC_5H_{10}), F 187° (Rdt 90 %).



La chlorosulfonation de dérivés substitués en 4 de (I) est également sélective. La méthyl-4 2H-benzoxazine-1.4 one-3 (V) donne (Rdt 74 %) la chlorosulfonyl-6 méthyl-4 one-3 2H-benzoxazine-1.4 (IX, X=Cl), F 167°, qui, aminolysée par la pipéridine, fournit la méthyl-4 pipéridinosul-

fonyl-6 2H-benzoxazine-1.4 one-3 (IX, $X = NC_5H_{10}$), F 190°, identique à celle provenant de la méthylation (ICH_3, ter.BuOK) du sulfonamide (VII, $X = NC_5H_{10}$).

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) I. E. Balaban, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2607.
(2) R. Huigen, *Ann. Chem.*, 574, 1951, p. 171.
(3) M. Mazharuddin et G. Thyagarajan, *Indian J. Chem.*, 7, 1969, p. 658.
(4) T. Shoti et M. Tsunemitsu, Brevet japonais n° 18.111.65.
(5) Les composés décrits ont donné des résultats analytiques satisfaisants.
(6) S. S. Joshi et H. Singh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4993.
(7) T. J. Smith Nephew Research Ltd, Neth, Appl., 6.511.624.
(8) H. Técher, M. Pesson et M. Lavergne, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 498.
(9) J. W. Cook, J. D. Loudon et P. Mc Closkey, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3904.
(10) L. Conti et G. Leandri, *Boll. Sci. fac. chim. Ind. Bologne*, 15, 1957, p. 33.
(11) H. Meerwein, E. Buchner et K. Van Emster, *J. prakt. Chem.*, 152, 1939, p. 251.
(12) Henry Imrie and Co., Brevet britannique, n° 729.441.

(*Service de Recherche,*
Laboratoire Roger Bellon,
159, *avenue du Roule*, 92-*Neuilly-sur-Seine,*
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des amines primaires α-diacétyléniques par la méthode de Delépine.* Note (*) de MM. **Yvon Besace** et **Israël Marszak**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les halogénures diacétyléniques $C_4H_9C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2X$ conduisent, par la réaction de Delépine, à l'amine primaire correspondante. Les dihalogénures $XCH_2C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2X$, selon le solvant et la nature de l'halogène, se combinent avec une ou deux moles d'hexaméthylène tétramine. L'amine diacétylénique ω-halogénée, sous forme de son chlorhydrate $ClCH_2C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2\overset{+}{N}H_3Cl^-$, a été isolée et étudiée.

La chimie des polyacétyléniques prend une certaine importance depuis que de nombreux représentants ont été isolés à partir des végétaux.

Il nous a semblé intéressant d'étendre à la série des diacétyléniques l'étude de notre laboratoire sur la synthèse des amines primaires [(1) à (4)].

A notre connaissance, peu d'amines diacétyléniques du type



$$RC{\equiv}CC{\equiv}CCH_2NH_2.$$

sont décrites. Pour la synthèse de tels composés insaturés, sensibles à la chaleur et à la lumière, la méthode de Delépine, par la nature modérée des conditions opératoires qu'elle permet et par le fait qu'elle donne exclusivement des amines primaires, nous a paru une méthode de choix.

Nous avons d'abord vérifié la possibilité de son application à un monohalogénure diacétylénique :



$$RC{\equiv}CC{\equiv}CCH_2Cl \quad (R = C_4H_9).$$

Cet halogénure a été obtenu à partir de l'alcool correspondant, le nonadiyne-2.4 ol-1, préparé par la méthode de Cadiot et Chodkiewicz (5) à partir de l'hexyne-1 et du bromo-1 propyne-1 ol-3 :



$$C_4H_9C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2OH \quad (\text{É}_{0,1}\ 80^\circ;\ n_D^{20}\ 1{,}5175;\ \text{Rdt}\ 52\ \%).$$

Ce composé a d'ailleurs déjà été préparé par une autre voie (6).

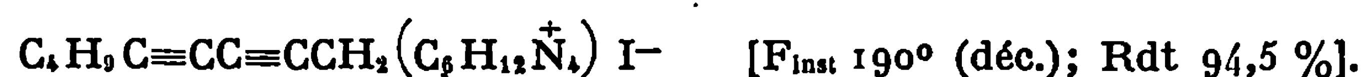
L'halogénation de cet alcool par le chlorure de thionyle en présence de pyridine a conduit, avec de bons rendements au chloro-1 nonadiyne-2.4 :



$$C_4H_9C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2Cl \quad (\text{É}_{0,3}\ 67^\circ;\ n_D^{20}\ 1{,}5200;\ \text{Rdt}\ 92\ \%).$$

L'action de l'hexaméthylènetétramine sur ce dernier, en milieu chloroformique vers 25°, a donné un composé sirupeux contenant une mole d'halogénure par mole d'hexaméthylènetétramine.

La même réaction effectuée à partir du iodo-1 nonadiyne-2.4, obtenu *in situ* à partir du chlorure correspondant selon la technique de Galat (7), a fourni un composé bien cristallisé :



$$C_4H_9C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2(C_6H_{12}\overset{+}{N}_4)\ I^- \quad [\text{F}_{\text{inst}}\ 190^\circ\ (\text{déc.});\ \text{Rdt}\ 94{,}5\ \%].$$

La décomposition de ces halogénures d'hexaméthylènetétrammonium selon Delépine à une température de 25 à 30°, a conduit au chlorhydrate d'amino-1 nonadiyne-2.4 :



$C_4H_9C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2\overset{+}{N}H_3\ Cl^-$ [F_{inst} 220° (déc.); Rdt 66 %].

L'hydrogénation catalytique de ce chlorhydrate d'amine diacétylénique a bien conduit au composé saturé correspondant. Le chlorhydrate d'amino-1 nonadiyne-2.4 a permis, par ailleurs, d'obtenir l'amine libre :



$C_4H_9C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2NH_2$ ($É_{0,3}$ 72-73°; n_D^{20} 1,5025),

ainsi que l'acétamino-1 nonadiyne-2.4 :

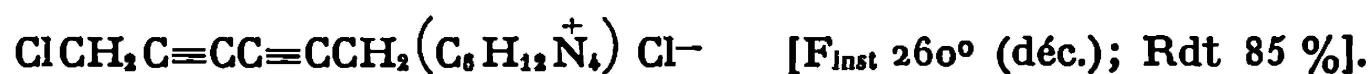


$C_4H_9C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2NHCOCH_3$ ($É_{0,10}$ 136°; n_D^{20} 1,5220).

Après un monohalogénure, il nous a semblé intéressant d'examiner le cas d'un dihalogénure diacétylénique.

L'halogénation selon Jones [8] de l'hexadiyne-2.4 diol-1.6 obtenu par oxydation duplicative de l'alcool propargylique, a fourni le dichloro-1.6 hexadiyne-2.4.

Ce dihalogénure réagit en milieu chloroformique ou éthanolique avec l'hexaméthylènetétramine pour donner un composé ne renfermant qu'une mole de cette dernière par mole de dihalogénure :



$ClCH_2C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2(C_6H_{12}\overset{+}{N}_4)\ Cl^-$ [F_{inst} 260° (déc.); Rdt 85 %].

La décomposition du chlorure de chloro-6 hexadiyne-2.4 hexaméthylènetétrammonium-1 par l'acide chlorhydrique à froid, aboutit au chlorhydrate d'amino-1 chloro-6 hexadiyne-2.4 :



$ClCH_2C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2\overset{+}{N}H_3\ Cl^-$ [F_{inst} 200° (déc.); Rdt 62 %].

Ce chlorhydrate d'amine permet d'obtenir l'acétamide correspondant :



$ClCH_2C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2NHCOCH_3$ [F 89°,5 (éther)]

dont l'atome de chlore peut participer à des réactions de substitution pour donner par exemple l'iodure d'acétamino-1 hexadiyne-2.4 triéthylammonium-6 :



$I^-(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2NHCOCH_3$ [F_{inst} 166° (déc.)].

Le diiodo-1.6 hexadiyne-2.4 obtenu par action de l'iodure de sodium sur le dichloro-1.6 hexadiyne-2.4, réagit en milieu éthanolique avec deux moles d'hexaméthylènetétramine pour fournir un composé :



$I^-(C_6H_{12}\overset{+}{N}_4)\ CH_2C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2(C_6H_{12}\overset{+}{N}_4)\ I^-$ [F_{inst} 190° (déc.); Rdt 94 %].

Nous n'avons pu obtenir jusqu'ici la diamine diacétylénique correspondante.

Les analyses élémentaires de ces composés sont en accord avec la théorie.

Les spectres infrarouges montrent, dans la plupart des cas, une absorption importante entre 2 280 et 2 240 cm^{-1} due à la vibration de valence du groupement diacétylénique conjugué.

Les spectres ultraviolets présentent trois ou quatre bandes d'absorption caractéristiques dont nous avons résumé les constantes dans le tableau ci-dessous.

Absorptions des composés $RCH_2C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2R'$ *dans l'ultraviolet.*
λ (nm) (log ε).

R.	R'.	A.	B.	C.	D.
OH	OH [8]	231,5 (2,61)	244,0 (2,64)	258,0 (2,40)	–
C_3H_7	OH	230,7 (2,75)	242,5 (2,75)	256,0 (2,50)	–
Cl	Cl [8]	226,0 (3,03)	239,0 (3,26)	253,0 (3,32)	267,0 (3,13)
C_3H_7	Cl	224,5 (3,01)	236,0 (3,24)	248,5 (3,30)	262,5 (3,09)
Cl	NH_2, HCl	234,7 (2,95)	246,9 (2,86)	254,2 (3,15)	260,9 (3,14)
C_3H_7	NH_2, HCl	242,7 (3,05)	248,4 (3,13)	254,5 (3,20)	260,5 (3,03)
Cl	$NHCOCH_3$	235,0 (3,93)	247,6 (3,39)	261,5 (2,52)	–
C_3H_7	$NHCOCH_3$	242,7 (3,15)	248,4 (3,24)	254,5 (3,32)	260,5 (3,12)
C_3H_7	NH_2	230,4 (3,03)	242,2 (2,96)	254,7 (2,82)	260,3 (2,72)

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) I. Marszak et A. Marszak-Fleury, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 704.
(2) A. Marszak-Fleury, *Ann. Chim.*, 3, 1958, p. 656.
(3) J. Laroche et A. Marszak-Fleury, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1086.
(4) I. Marszak et M. Koulkès, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 93.
(5) P. Cadiot et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1903.
(6) A. Schaap, L. Brandsma et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, 84, 1965, p. 1200.
(7) A. Galat et G. Elion, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3585.
(8) J. Cook, E. R. H. Jones et M. C. Withing, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2888.
(9) J. B. Armitage et M. C. Withing, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2005.

*(Centre National de la Recherche Scientifique
et Institut National
de Recherche chimique appliquée,
91-Vert-le-Petit, Essonne.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acides formylfuranneboroniques.* Note (*) de MM. **Dominique Florentin** et **Bernard Roques**, présentée par M. Henri Normant.

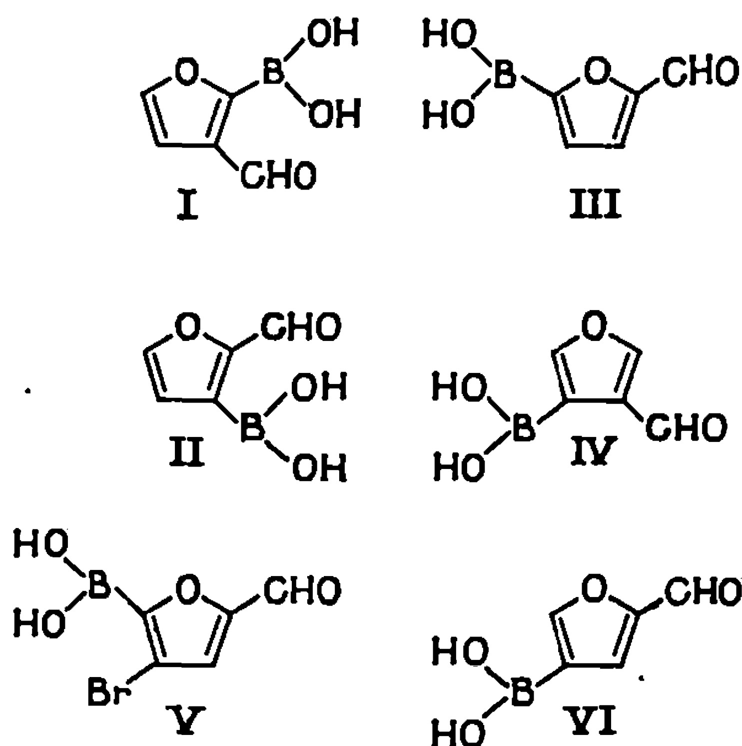
Synthèse de quatre acides formylfuranneboroniques isomères et de l'acide formyl-2 bromo-4 furanne-5 boronique.

Les acides formylboroniques en série aromatique [1] et en série hétérocyclique [2] permettent d'accéder par condensation bimoléculaire avec l'hydroxylamine ou l'hydrazine à des hétérocycles boroaromatiques [2].

D'autre part, l'oxydation du groupement borono $B(OH)_2$ par le peroxyde d'hydrogène aboutit par rupture de la liaison C—B à la formation de composés hydroxylés [3].

Nous avons réalisé la synthèse d'un certain nombre d'acides formylfuranneboroniques en vue d'une étude de leur cyclisation en borazarofuropyridines [4], et dans le but de les transformer en hydroxyformylfurannes.

Comme en série thiophénique nous avons préféré utiliser les dérivés lithiés furanniques plutôt que les organomagnésiens correspondants plus difficiles d'accès et moins réactifs. Les acides formylfuranneboroniques (I), (II), (III), (IV) et (V), sont obtenus avec des rendements variables par métalation ou par interconversion halogène-métal entre les acétals diéthyliques des halogénofurannes correspondants et le *n*-butyllithium à basse température. Les dérivés lithiés obtenus sont traités par le borate de *n*-butyle puis hydrolysés en milieu acide, ce qui libère l'acide formylboronique désiré.



Acide formyl-3 furanne-4 boronique (IV). — La réaction d'interconversion halogène-métal est faite sur l'acétal diéthylique du formyl-3 iodo-4 furanne pendant 1 h à — 45° dans l'éther anhydre; après action du borate de

n-butyle pendant 4 h à — 60° on hydrolyse par l'acide chlorhydrique dans le milieu réactionnel, et extrait à l'éther; cristaux blancs (éthanol, eau 50/50), peu solubles dans les solvants organiques, Rdt 65 %. Analyse : $C_5H_5O_4B$, calculé %, C 42,92; H 3,60; B 7,72; trouvé %, C 43,28; H 3,87; B 7,48. Spectre infrarouge (nujol) : bandes $>$CO à 1640 cm^{-1} et OH à 3 340 cm^{-1}. Spectre R.M.N. (DMSO) : H_3, 8,83.10^{-6}; H_5, 8,12.10^{-6}; CHO, 10,01.10^{-6}; $(OH)_2$, 8,46.10^{-6}.

L'acide formyl-2 furanne-3 boronique (II) est obtenu dans des conditions similaires à partir de l'acétal diéthylique du formyl-2 bromo-3 furanne. Cristaux blancs (éthanol, eau 50/50), Rdt 60 %. Analyse : $C_5H_5O_4B$, trouvé %, C 42,80; H 3,68; B 7,79. Spectre infrarouge (nujol) : bandes $>$CO à 1680 cm^{-1} et OH à 3 280 cm^{-1}. Spectre R. M. N. (DMSO) : H_4, 6,98.10^{-6}; H_5, 8,04.10^{-6}; CHO, 9,93.10^{-6}; $(OH)_2$, 7,30.10^{-6}.

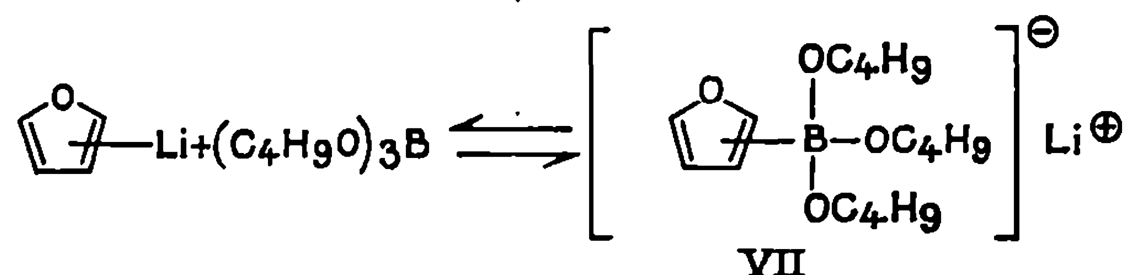
L'acide formyl-3 furanne-2 boronique (I) est obtenu par métalation de l'acétal diéthylique du formyl-3 furanne. Cristaux blancs (éthanol, eau 50/50), Rdt 62 %. Analyse : $C_5H_5O_4B$, trouvé %, C 43,11; H 3,56; B 7,57. Spectre infrarouge (nujol) : bandes $>$CO à 1680 cm^{-1} et OH à 3 320 cm^{-1}. Spectre R. M. N. (DMSO) : H_4, 6,87.10^{-6}; H_5, 8,00.10^{-6}; CHO, 10,40.10^{-6}; $(OH)_2$, 6,50.10^{-6}.

L'acide formyl-2 furanne-5 boronique (III) est préparé à partir de l'acétal diéthylique du formyl-2 bromo-5 furanne. Cristaux blancs (éthanol, eau 50/50), Rdt 15 %. Analyse : $C_5H_5O_4B$, trouvé %, C 43,18; H 3,83; B 7,34. Spectre infrarouge (nujol) : bandes $>$CO à 1680 cm^{-1} et OH à 3 380 cm^{-1}. Spectre R. M. N. (DMSO) : H_3, 7,57.10^{-6}; H_4, 7,33.10^{-6}; CHO, 9,84.10^{-6}; $(OH)_2$, 7,10.10^{-6}.

L'acide formyl-2 bromo-4 furanne-5 boronique (V) est obtenu par interconversion entre l'acétal diéthylique du dibromo-4.5 furfural et un équivalent de *n*-butyllithium. On constate que l'échange affecte le brome placé en 5 ce qui était attendu du fait de sa plus grande réactivité chimique. Cristaux blancs, Rdt 23 %. Analyse : $C_5H_4O_4Br$, calculé %, C 27,32; H 2,29; B 4,92; Br 36,35; trouvé %, C 27,63; H 2,17; B 4,59; Br 36,12. Spectre infrarouge (nujol) : bandes $>$CO à 1680 cm^{-1} et OH à 3 360 cm^{-1}. Spectre R.M.N. (DMSO) : H_3, 7,72.10^{-6}; CHO, 9,72.10^{-6}; $(OH)_2$, 5,80.10^{-6}. La structure de ce composé est établie par R. M. N.

Traité dans des conditions analogues, l'acétal diéthylique du bromo-4 formyl-2 furanne ne fournit pas l'acide formylboronique attendu (VI). On peut remarquer d'autre part que les réactions aboutissant aux acides formylboroniques orthosubstitués bien que stériquement défavorisées fournissent des rendements largement supérieurs à ceux obtenus dans

le cas de (III) et (V). Des résultats similaires ont été observés en série thiophénique ([2]). Ceci est dû vraisemblablement à la différence de stabilité de l'intermédiaire tétracoordiné (VII) obtenu dans le premier stade de la réaction.



En effet cet intermédiaire est stabilisé par la présence de substituants électroattracteurs qui augmentent le caractère électrophile de l'atome de bore. Or dans le cas de (III), (V) et surtout (VI) l'écriture des différentes formes mésomères n'indique qu'une légère modification des charges au niveau de la liaison C—B alors que cette modification est maximale pour les composés orthosubstitués.

Comme pour la plupart des acides boroniques ([2]) les points de fusion ne peuvent être déterminés avec précision à cause de la décomposition des produits au cours du chauffage. Dans tous les spectres infrarouges des dérivés obtenus on observe des bandes vers 1350 cm^{-1} ($B^{-}=O^{+}$) ([5]), mais comme en série thiophénique les bandes attribuables à la vibration de valence B—O (1170 et 1200 cm^{-1}) ne sont pas présentes dans tous les composés.

L'examen des spectres de R. M. N. après deutériation montre la disparition des pics OH et l'absence d'anhydride formylfuranneboronique. L'influence du groupement borono sur les déplacements chimiques des protons furanniques ainsi que la conformation du groupement aldéhydique déduite de l'examen de la structure fine des spectres feront l'objet d'une étude ultérieure.

(*) Séance du 13 avril 1970.

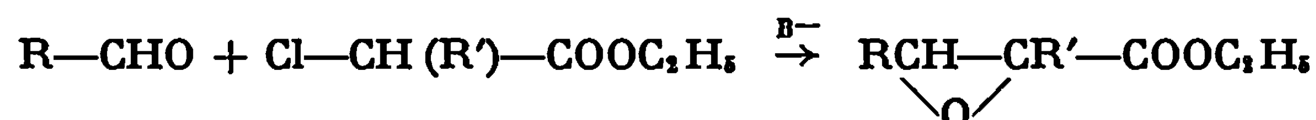
([1]) M. J. S. DEWAR et R. C. J. DOUGHERTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 433.
([2]) S. GRONOWITZ et A. BUGGE, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1271.
([3]) S. GRONOWITZ et A. BUGGE, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 261.
([4]) B. ROQUES et D. FLORENTIN, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970 (à paraître).
([5]) L. J. BELLAMY, W. GERRARD, M. F. LAPPERT et R. L. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2412.

(Département de Chimie,
École Polytechnique,
17, rue Descartes,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contributions à l'étude des hydroxy-4 pyrazolidinones.* Note (*) de Mme **Catherine Sabaté-Alduy** et M. **Jean Lematre**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse et l'étude structurale de plusieurs hydroxy-4 pyrazolidinones-3 a été entreprise. Ces composés ont été préparés par action des hydrazines sur les esters glycidiques de structure déterminée.

Les esters glycidiques ont été préparés suivant la méthode de synthèse décrite par Darzens ([1]) qui consiste en la condensation d'un aldéhyde avec un ester halogéné en présence d'une base forte.



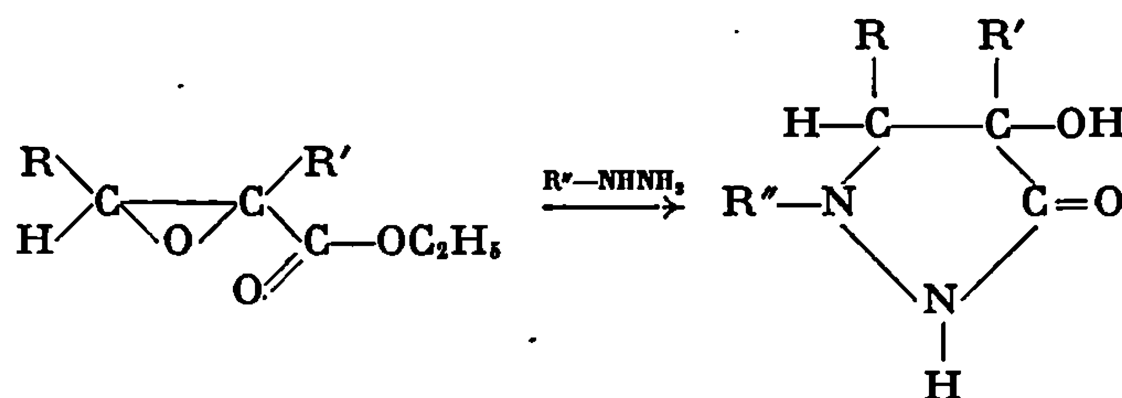
La structure de ces époxy-esters a été étudiée par de nombreux auteurs [([2]) à ([6])] en spectroscopie R. M. N.; quand R'=H :

si $J_{23} = 2$ Hz, la configuration est *trans*;

si J_{23} est égale ou supérieure à 4 Hz, elle est *cis*.

Dans tous les cas, la constante de couplage observée pour les protons H_3 et H_4 des époxy-esters synthétisés a été de l'ordre de 2 Hz. Ils se présentent donc sous une configuration *trans*.

L'action de l'hydrate d'hydrazine (*a*), de la phénylhydrazine (*b*) et de la méthylhydrazine (*c*), sur les époxy-esters nous a conduits aux hydroxy-4 pyrazolidinones (tableau I) :



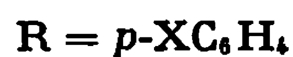
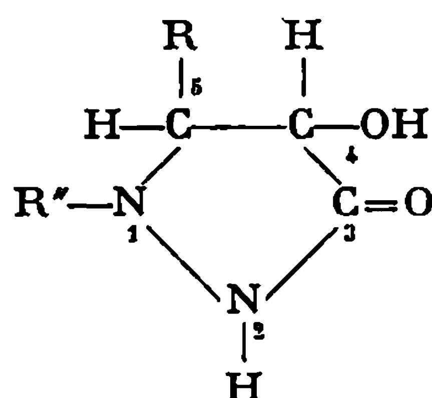


TABLEAU I.

N°	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
X	H	H	H	CH_3O	CH_3O	Cl	Cl	NO_2	NO_2	NO_2	H
R'	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH_3
R''	H	C_6H_5	CH_3	H	C_6H_5	H	CH_3	H	C_6H_5	CH_3	CH_3
Hyd	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*a*	*c*	*a*	*b*	*c*	*c*
F (°C)	198	171	204	214	190	200	230	184	236	272	258
F (°C) litt.	191 ([8])	173 ([9])	201 ([9])	204 ([9])	—	—	—	—	—	—	—

TABLEAU II : *R. M. N.* (δ : parties par million; J : Hz; C_2D_6SO).
$J(H_4.H_5) = J_1$; $J(OH.H_4) = J_2$.



Hydroxy-4 pyrazolidinone	R″.	H_4.	H_5.	OH.	N—H.
Phényl-3 (I)	5,41	4,2	4,2	5,7	9,41
Diphényl-1.5 (II)	7	4,03 q J_1 = 5,5	4,55 d	6,27 d J_2 = 6,5	10,63
Méthyl-1 phényl-5 (III)	2,37	4,05 q J_1 = 10	3,43 d	5,95 d J_2 = 6,5	9,75
p-anisyl-3 (IV)	5,25	4,17	4,17	8,71	9,33
Phényl-1 *p*-anisyl-5 (V)	–	4,05 q J_1 = 5	4,49 d	6,25 d J_2 = 5,5	10,63
p-Cl-phényl-3 (VI)	5,5	4,2	4,2	5,9	9,6
Méthyl-1 *p*-Cl-phényl-5 (VII)	2,38	4,05 d J_1 = 10	3,46 d	Échangé	9,81
p-NO_2-phényl-3 (VIII)	5,16	4,23	4,23	5,76	9,05
Phényl-1 *p*-NO_2-phényl-5 (IX)	–	4,1 q J_1 = 5	4,75 d	6,47 d J_2 = 6	10,8
Méthyl-1 *p*-NO_2-phényl-5 (X)	2,44	4,09 q J_1 = 10	3,66 d	6,2 d J_2 = 7	9,95
Diméthyl-1.4 phényl-5 (XI)	2,30	(CH_3) 1,15	3,38	5,25	9,81

L'hydrate d'hydrazine conduit dans un premier temps à des hydrazides, ce qui indique une réactivité préférentielle de l'ester. Ces hydrazides ont été caractérisés par analyse centésimale, par spectroscopie infrarouge [dans le nujol : ν(N—H) : 3 400 cm^{-1}, ν(C=O) : 1680 cm^{-1}] et par R. M. N. : les deux protons époxydiques manifestent la même constante de couplage que celle des époxy-esters de départ : J $\simeq$ 2 Hz. Ces hydrazides sont cyclisés en hydroxy-4 pyrazolidones par chauffage.

La structure des composés obtenus par l'action de la phénylhydrazine a été déterminée par la déshydratation par le chlorure de zinc ([7]) du produit II en diphényl-1.5 pyrazoline-4 one-3 connu ([10]).

La méthylhydrazine réagit sur les esters par l'atome d'azote non substitué comme Hinman et Fulton ([11]) l'ont montré. L'étude R. M. N. de pyrazolidones-3 réalisée par Jacquier et coll. [([12]), ([13])] donne une valeur de $\delta = 2{,}41.10^{-6}$ pour l'apparition du signal N—CH_3 en β d'un carbonyle, de $\delta = 8{,}52.10^{-6}$ et $\delta = 4{,}02.10^{-6}$ pour les protons N—H suivant qu'ils sont en position α et β d'un carbonyle (en effet, nous avons montré par spectroscopie infrarouge que les hydroxy-4 pyrazolidinones existaient sous une forme carbonylée dans les solvants du type DMSO d_6, pyridine).

Le déblindage du groupement $N-CH_3$ en position α du carbonyle s'observe également dans les pyrazolones :

Position α : $\delta = 3,73.10^{-6}$;
» β : $\delta = 3,59.10^{-6}$.

De plus, la déshydratation de III et de XI par $POCl_3$ à chaud conduit respectivement au méthyl-1 hydroxy-3 phényl-5 pyrazole (F 165°) [13] et au diméthyl-1.4 hydroxy-3 phényl-5 pyrazole (F 190°).

Ces données nous permettent de proposer la structure méthyl-1 hydroxy-4 pyrazolidinone-3 pour les composés résultant de l'action de la méthylhydrazine.

Les hydroxy-4 pyrazolidones que nous avons obtenues présentent des propriétés spectrales en accord avec celles décrites dans la littérature [(8), (9)].

En spectroscopie infrarouge, en suspension dans le nujol, on observe les fréquences caractéristiques suivantes :

ν(O—H) : 3 400 cm^{-1}
ν(N—H) : 3 100 »
ν(C=O) : 1 700 »

Les valeurs des déplacements chimiques des différents substituants fournies par l'étude R. M. N. sont portées dans le tableau II.

Les hydroxy-4 pyrazolidones que nous avons obtenues ne se déshydratent qu'avec difficulté, ce qui correspond à une position *cis* pour les groupements OH en 4 et H en 5, défavorable à une élimination comme l'indiquent Cromwell et coll. [(14), (15)].

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) M. S. NEWMAN et B. J. MARGELEIN, *Organic Reactions*, J. Wiley, New-York-London, V, 1949, p. 420; G. DARZENS, *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 883 et 203, 1936, p. 1374.
(2) J. M. LEHN et J. J. RIEHL, *Mol. Physics*, 8, n° 1, 1964, p. 33.
(3) C. A. REILLY et J. D. SWALEN, *J. Chem. Phys.*, 32, n° 5, 1960, p. 1378.
(4) C. A. REILLY et J. D. SWALEN, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 980.
(5) C. A. REILLY et J. D. SWALEN, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1522.
(6) A. KNORR, E. LAAGE et A. WEISSENBORN, Ger. Pat. n° 591.452, 23 janvier 1934; *Chem. Abstr.*, 28, 1934, p. 2367 (2).
(7) F. R. JAPP et W. MAITLAND, *J. Chem. Soc.*, 85, 1904, p. 1490.
(8) V. F. MARTYNOV et I. B. BELOV, *Zh. Obsch. Kim.*, 33, n° 8, 1963, p. 2461.
(9) V. F. MARTYNOV et I. B. BELOV, *Zh. Obsch. Kim.*, 32, 1962, p. 1734.
(10) T. OHTA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 64, 1944, p. 59; *Chem. Absir.*, 45, 1951, p. 7970.
(11) R. L. HINMAN et D. FULTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 20, 1958, p. 1895.
(12) J. ELGUERO, C. MARZIN et D. TIZANE, *Organic Magnetic Resonance*, 1, 1969, p. 249.
(13) P. BOUCHET, J. ELGUERO et R. JACQUIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3502.
(14) N. H. CROMWELL, N. G. BARKER, R. A. WANKEL, J. P. WANDERHORST, F. W. OLSON et J. M. ANGLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1044.
(15) N. H. CROMWELL et R. J. MOHRBACHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6252.
(16) K. AUWERS et F. NIEMEYER, *J. Prakt. Chem.*, 110, 1953, p. 153.

(*G.R.A.S.P.A.N.V.*,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 226,
C. S. U. de Perpignan, chemin de Villeneuve,
66-*Perpignan, Pyrénées-Orientales.*)

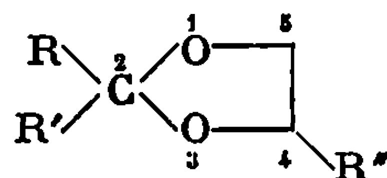
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du* N-*bromosuccinimide sur divers dioxolannes*-1.3. Note (*) de M. **Jacques Gelas** et Mlle **Solange Michaud**, présentée par M. Ivan Peychès.

L'action du N-bromosuccinimide sur les dioxolannes-1.3 donne lieu à la formation d'esters bromés lorsque l'atome de carbone 2 du cycle est porteur d'un atome d'hydrogène; dans le cas contraire on observe une halogénation du (ou des) groupement alcoyle en position 2.

La mise en jeu de dérivés substitués sur l'atome de carbone 4 montre la rupture préférentielle de la liaison $O_1—C_5$.

L'action du N-bromosuccinimide (NBS) sur les acétals cycliques semble n'avoir intéressé qu'un petit nombre de chercheurs [(1), (2)]. Hanessian et Plessas (3), puis Hullar et Siskin (4), viennent tout récemment d'en tirer des conclusions relatives à la chimie des carbohydrates.

Nous avons de notre côté étudié l'action du NBS, en solution dans le benzène, en présence de peroxyde de benzoyle, vers 50°C, sur les divers dioxolannes du type



rassemblés dans le tableau qui suit, lequel indique également les résultats observés.

Il est possible de conclure de nos observations que :

1° la présence d'un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone 2 du cycle est indispensable pour que l'action du NBS entraîne une rupture de ce cycle. Cette rupture est génératrice d'un ester de bromhydrine d'α-glycol (un acétate si R est un groupement méthyle; dans ce cas, il se forme également parfois un bromoacétate de cette même bromhydrine, lequel résulte sans doute de l'ouverture du bromométhyl-2 dioxolanne simultanément formé);

2° quelle que soit la nature (CH_3 ou CH_2Cl) du substituant R″ en position 4, la liaison rompue lors de l'ouverture du cycle est, d'une manière nettement privilégiée, celle qui joint les atomes 1 et 5; la liaison $O_3—C_4$ n'est guère touchée;

3° lorsque l'atome d'hydrogène en position 2 fait défaut, seule s'observe une bromation des groupements alcoyle (méthyle dans nos exemples) portés par ce même atome; le groupement fixé en position 4 — qu'il soit alcoyle, hydroxyalcoyle ou halogénoalcoyle — n'est l'objet d'aucune attaque dans les conditions de nos expériences;

TABLEAU.

Dioxolanne de départ	R.	R'.	R".	Composés obtenus	% dans le mélange	Rdt (%).
1	H	H	CH_3	$H-C(=O)-O-CH(CH_3)-CH_2Br$	81	32
				$H-C(=O)-O-CH_2-CH(CH_3)-Br$	7	
2	CH_3	H	H	$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_2Br$	74	50
				$BrCH_2-CH\langle O-CH_2-CH_2-O\rangle$	3	
				$BrCH_2-C(=O)-O-CH_2-CH_2Br$	23	
3 *a*-3 *b* (*cis* + *trans*)	CH_3	H	CH_3	$CH_3-C(=O)-O-CH(CH_3)-CH_2Br$	66	34
				$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH(CH_3)-Br$	6	
4	CH_3	CH_3	H	$(BrCH_2)(CH_3)C\langle O-CH_2-CH_2-O\rangle$	57	34
				$(BrCH_2)_2C\langle O-CH_2-CH_2-O\rangle$	11	
5	CH_3	CH_3	CH_3	$(BrCH_2)(CH_3)C\langle O-CH_2-CH(CH_3)-O\rangle$ (*cis* + *trans*)	100	55
6 *a*-6 *b* (*cis* + *trans*)	CH_3	H	CH_2Cl	$CH_3-C(=O)-O-CH(CH_2Cl)-CH_2Br$	60	33
7	CH_3	CH_3	CH_2Cl	$(BrCH_2)(CH_3)C\langle O-CH_2-CH(CH_2Cl)-O\rangle$ (*cis* + *trans*)	76	39
8	CH_3	CH_3	CH_2OH	$(BrCH_2)(CH_3)C\langle O-CH_2-CH(CH_2OH)-O\rangle$ (*cis* + *trans*)	78	35

TABLEAU (*suite*).

Dioxolanne de départ.	Composés obtenus.	% dans le mélange.	Rdt (%).
2-méthyl-4,5-diméthyl-1,3-dioxolanne (CH_3 en 2, CH_3 en 4 et 5) : 9 *a*. *cis-cis* ; 9 *b*. *cis-trans* ; 9 *c*. *trans-trans*	$CH_3—C(=O)—O—CH(CH_3)—CH(CH_3)—Br$ érythro + thréo	39	56
	$BrCH_2—C(=O)—O—CH(CH_3)—CH(CH_3)—Br$ érythro + thréo	37	
	2-bromométhyl-4,5-diméthyl-1,3-dioxolanne ($BrCH_2$ en 2, CH_3 en 4 et 5) (*cis-cis*) (*cis-trans*) (*trans-trans*)	23	

4° dans la plupart des cas étudiés, de nombreux composés accompagnent les produits identifiables : en moyenne, chaque fois, une douzaine de substances, représentant au total de 10 à 40 % du mélange global isolé; de médiocre stabilité à la distillation ou en CPV, ils n'ont pu être jusqu'ici étudiés.

Un Mémoire supplémentaire fournira les détails expérimentaux, les critères d'identification des diverses substances reconnues et l'interprétation des réactions observées. Celles-ci sont en effet sensibles à certaines modifications des conditions opératoires (présence ou non d'un peroxyde, rôle du solvant, influence d'un agent de neutralisation tel que le carbonate de baryum), ce qui permet d'envisager certaines hypothèses relatives à leur éventuel mécanisme.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) L. A. Cort et R. G. Pearson, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1682.
(2) J. D. Prugh et C. Mc Carthy, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1351.
(3) E. N. Hanessian et N. R. Plessas, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1053.
(4) T. L. Hullar et S. B. Siskin, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 225.

(*Laboratoire de Chimie organique* 1,
Groupe de Recherche
sur la Réactivité des Systèmes insaturés,
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conductivité thermique à la pression normale des fluorochlorures de méthane liquides, en particulier des « fréons »* 11, 12, 13, 21, 22, 31 et 32. Note (*) de M. **Félix-André Missenard**, présentée par M. Edmond-A. Brun.

1. Dans une Note précédente ([1]), j'ai exposé en m'appuyant sur les valeurs expérimentales réputées les plus sûres :

a. qu'à la pression normale, la droite représentant la conductivité thermique, en fonction de la température, d'un liquide organique dont la

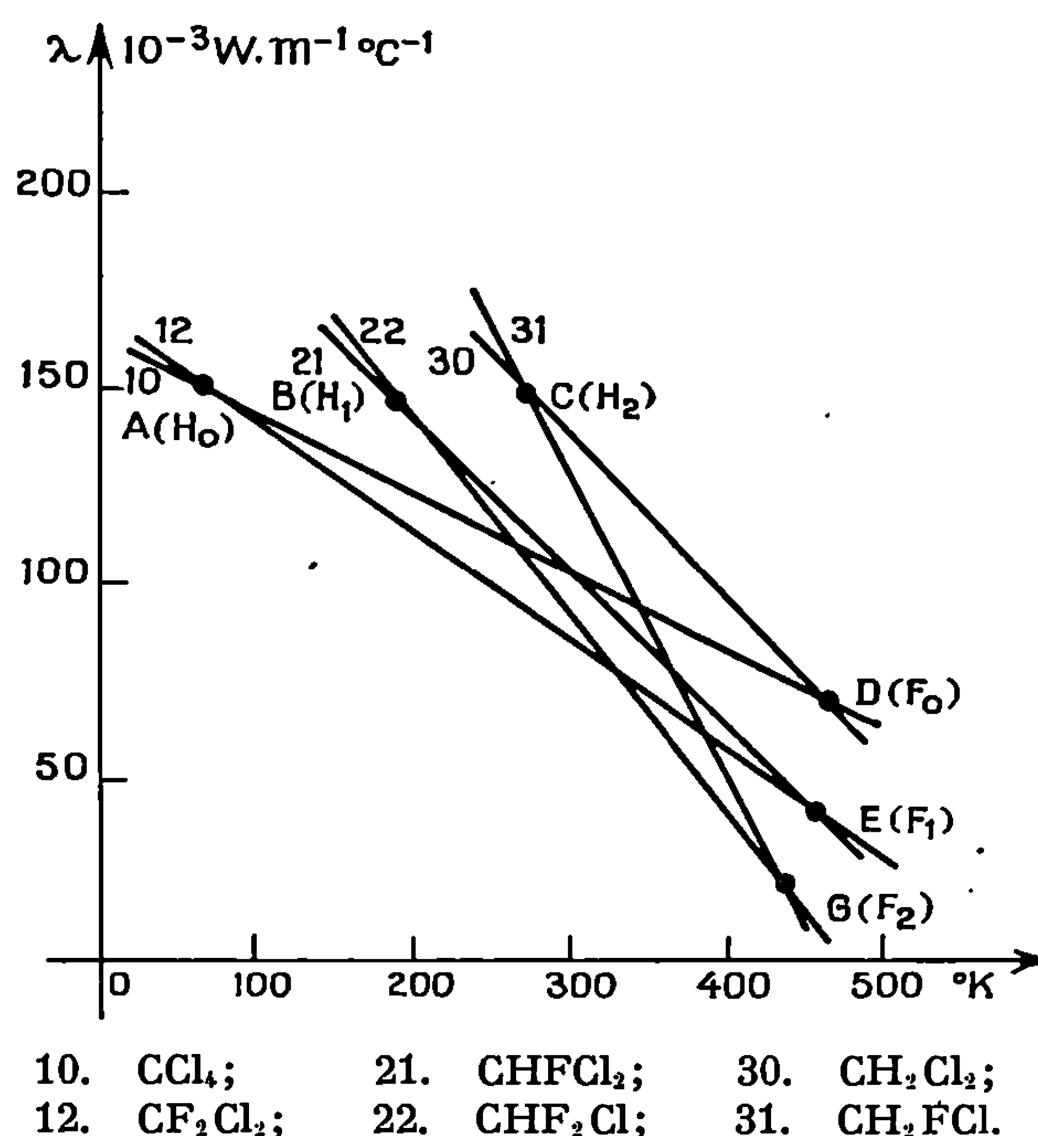


Fig. 1. — Convergence des droites de conductivité des fluorochlorures de méthane. (Les points correspondant à Cl_0, Cl_1, Cl_2 peuvent être considérés à l'infini.)

viscosité est inférieure à 4 ou 5 mPl à 273° K, coupe par son prolongement, l'axe des températures à la valeur 2 E, aux erreurs expérimentales près (E étant la température d'ébullition en degrés absolus) ;

b. que les droites représentant la conductivité, en fonction de la température, à la pression normale, des liquides d'une série de la forme

$R_1-(CH_2)_n-R_2$, dont la viscosité reste dans les limites indiquées précédemment, sont convergentes.

2. Les fluorochlorures de méthane ne constituent pas des séries homologues. On peut les réunir par groupes, à l'intérieur desquels un liquide se déduit du précédent par le remplacement d'un atome de chlore par un atome de fluor.

Le groupe du tétrachlorure de carbone CCl_4 au tétrafluorure de carbone CF_4, comprend le « fréon » 11, CCl_3F, le « fréon » 12, CCl_2F_2, le « fréon » 13, $CClF_3$. Le groupe du $CHCl_3$ au CHF_3 comprend le « fréon » 21, $CHFCl_2$ et le « fréon » 22, CHF_2Cl. Les trois liquides CH_2Cl_2, CH_2ClF (fr. 31) et CH_2F_2 (fr. 32) constituent un autre groupe. Les deux liquides CH_3Cl et CH_3F constituent le dernier groupe.

On peut également considérer d'autres groupes analogues obtenus en remplaçant un atome d'hydrogène par un atome de chlore ou de fluor.

3. A l'intérieur de ces groupes, un groupe ou un sous-groupe sera dit continu quand les quatres facteurs essentiels intervenant dans la conductivité : masse volumique, chaleur spécifique, températures d'ébullition et de fusion, varient d'une façon régulière et continue, en passant d'un liquide au suivant.

Compte tenu de l'additivité des volumes moléculaires et des chaleurs molaires, les variations de la masse volumique et de la chaleur spécifique sont généralement continues. Celle de la température d'ébullition l'èst généralement aussi, sauf parfois pour les premiers termes des groupes. Par contre, les variations de la température de fusion présentent souvent moins de continuité. On peut ainsi, sur ce critère, constituer les neuf groupes continus suivants :

1. (H_0) : CCl_4, $CFCl_3$ (fr. 11), CF_2Cl_2 (fr. 12), CF_3Cl (fr. 13), CF_4;
   (H_1) : $CHCl_3$, $CHFCl_2$ (fr. 21), CHF_2Cl (fr. 22), CHF_3 (fr. 23);
   (H_2) : CH_2Cl_2, CH_2FCl (fr. 31), CH_2F_2 (fr. 32).

2. (F_0) : CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2;
   (F_1) : $CFCl_3$, $CHFCl_2$, CH_2FCl;
   (F_2) : CF_2Cl_2, CHF_2Cl, CH_2F_2.

3. (Cl_0) : CF_4, CHF_3, CH_2F_2;
   (Cl_1) : CF_3Cl, CHF_2Cl, CH_2FCl;
   (Cl_2) : CF_2Cl_2, $CHFCl_2$, CH_2Cl_2.

L'étude critique des mesures de Riedel (1940), Plank (1942), Grassmann et Jobst (1962), Zwetkow (1965), Downing (1965), Djalalian (1966), et des plus récentes de Tauscher (1968), conduit aux mêmes conclusions que pour les séries homologues en CH_2, à savoir que les droites représentant, en fonction de la température, la conductivité des liquides d'un groupe continu, convergent (*fig.* 1).

On obtient ainsi neuf points de convergence trois par trois alignés, puisque la droite représentant la conductivité d'un même liquide $CH_nF_mCl_p$

passe par les trois points H_n, F_m, Cl_p. Il suffit donc de connaître les droites de conductivité de six de ces liquides pour avoir celles de tous les liquides de ces séries avec la même précision. Or, parmi ces liquides, certains d'entre eux ont fait l'objet de recherches particulièrement nombreuses et précises. Ce sont : CCl_4, $CFCl_3$ (fr. 11), $CHFCl_2$ (fr. 21), CHF_2Cl (fr. 22), CH_2Cl_2, CH_2FCl (fr. 31) (*fig.* 1).

4. Cette convergence, tout en étant une donnée expérimentale, peut s'expliquer par des considérations logiques. En effet, l'expérience montre qu'à une température donnée, la conductivité varie toujours dans le même sens, en passant d'un liquide au suivant, à l'intérieur d'un groupe continu. (La figure 2 représente les variations de λ avec n à différentes températures,

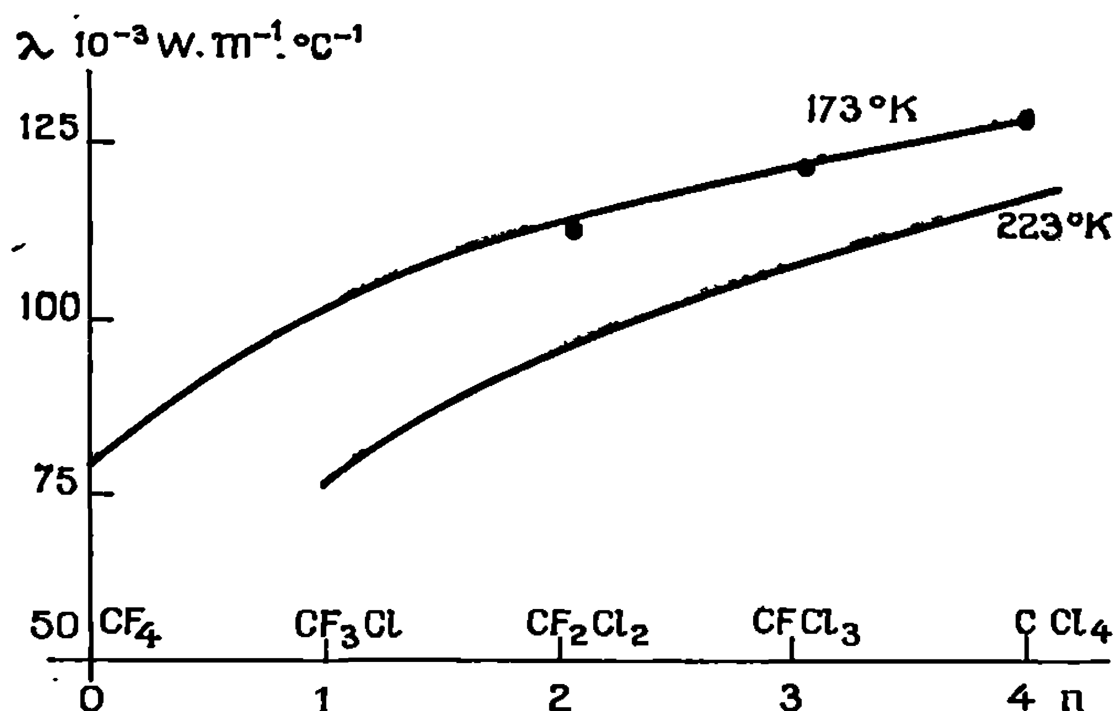


Fig. 2. — Variations, à une température donnée et à la pression normale, de la conductivité thermique des liquides du groupe CCl_n-F_{4-n} ($n \leqq 4$) en fonction de n.

(Mesures de Tauscher, Grassmann, accordées avec celles des autres expérimentateurs.)

pour les liquides du groupe CCl_nF_{4-n}; $0 \leqq n \leqq 4$. Pour ceux du groupe $CHCl_nF_{3-n}$, $0 \leqq n \leqq 3$, les courbes sont décroissantes lorsque n croît pour $T < 173°$ K et croissantes pour $T > 173°$ K.)

Cette continuité de croissance ou de décroissance, *qui se vérifie, pour tous ces groupes continus, à toutes les températures auxquelles ces conductivités ont été mesurées*, implique la nécessité de la convergence des droites de conductivité des liquides d'un même groupe, éventuellement prolongées.

Si, en effet, les droites n'étaient pas convergentes (*fig.* 3), la conductivité λ à la température T croîtrait en passant de $n = 1$ à $n = 2$, mais décroîtrait en passant de $n = 2$ à $n = 3$, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.

D'ailleurs, les mesures directes de Tauscher donnent bien pour tous les liquides du groupes $CHCl_nF_{3-n}$ la même valeur de λ à 173° K à 2 % près. Il en est de même à 273°K pour les trois liquides du groupe CH_2F_2, CH_2FCl, CH_2Cl_2.

5. Les droites représentant, en fonction de la température à la pression normale, la conductivité des liquides de ces groupes, coupent, par leur prolongement, l'axe des températures à des valeurs comprises entre 1,90 et 2,15 E, soit 2 E en moyenne, compte tenu des imprécisions expérimentales.

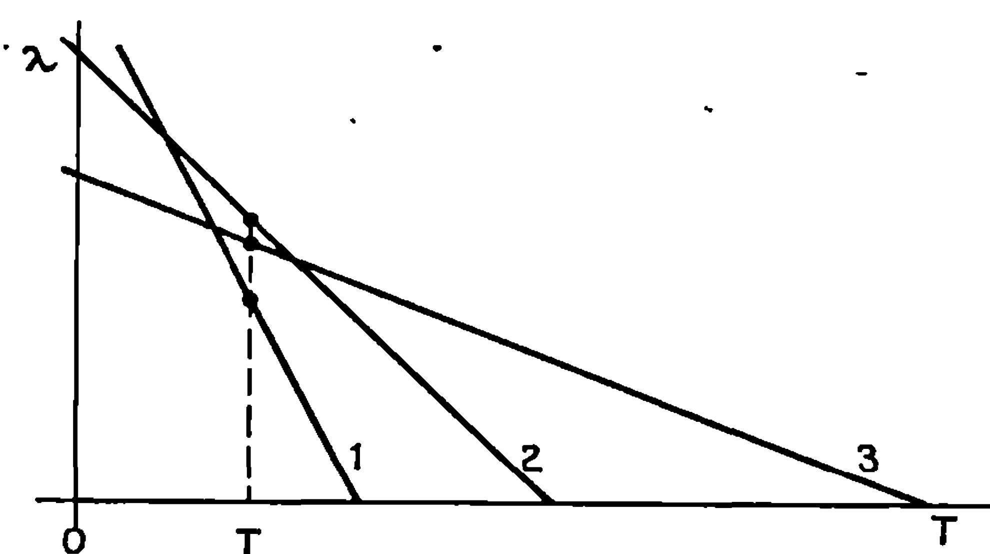


Fig. 3. — Nécessité de la convergence des droites des conductivités des liquides d'un groupe, lorsque celle-ci varie toujours dans le même sens à toutes températures, en passant d'un liquide au suivant du groupe.

6. L'étude critique des mesures de Tauscher et de celles des autres expérimentateurs, conduit aux coordonnées suivantes des points de convergence des différents groupes (*fig.* 1).

Groupes.	Nature.	N°.	θ (°K).	λ (W.m⁻¹.°C⁻¹).
CCl_4, $CFCl_3$ (fr. 11), CF_2Cl_2 (fr. 12), CH_3Cl (fr. 13), CF_4...	H_0	A	56	156.10^{-3}
$CHCl_3$, $CHFCl_2$ (fr. 21), CHF_2Cl (fr. 22), CHF_3.......	H_1	B	169	152 »
CH_2Cl_2, CH_2FCl (fr. 31), CH_2F_2 (fr. 32).............	H_2	C	273	147 »
CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_3Cl.........................	F_0	D	460	68 »
$CFCl_3$, $CHFCl_2$, CH_2FCl, CH_3F......................	F_1	E	452	43 »
CF_2Cl_2, CHF_2Cl, CH_2F_2............................	F_2	G	433	21 »

(Les points de convergence correspondant aux groupes Cl_0, Cl_1, Cl_2 sortent du cadre de la figure.)

7. *En conclusion*, pour l'un quelconque des liquides $CH_nF_mCl_p$ de ces groupes (et en particulier les « fréons » 11, 12, 13, 21, 22, 23 31 et 32), la conductivité à la pression normale et à la température absolue T, est donnée :

— soit par la relation simple : $\lambda_T = \lambda[(2E - T)/(2E - \theta)]$ (θ et λ température absolue et ordonnée du point de convergence du groupe considéré) :

— soit en traçant la droite passant par les points H_n, F_m, Cl_p.

Les valeurs ainsi calculées ne s'écartent pas de plus de 3 % des valeurs expérimentales estimées les plus sûres.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 381.

(32, *rue Jeanne-d'Arc*,
02-*Saint-Quentin*, *Aisne*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Algorithme de coordination pour le calcul de la constante de Madelung*. Note (*) de MM. MICHEL SOUSTELLE, MICHEL ADAMOWICZ, RENÉ LALAUZE et Mlle ANNE-MARIE VERNAY, présentée par M. Georges Champetier.

Un algorithme généralisé permettant le calcul de la constante de Madelung est proposé pour des cristaux hétéropolaires à maille cubique de formule A_xB_y. La définition de la constante de Madelung fait apparaître les expressions des contributions anioniques et cationiques. Des exemples d'applications sont donnés pour la blende (M = 3,7829), la fluorine (M = 11,6365) et la cuprite (M = 10,2590).

Un algorithme de calcul de la constante de Madelung, basé sur la coordinance des ions, a récemment été proposé pour les cristaux des types NaCl et CsCl ([1]). Nous allons généraliser cet algorithme à des composés hétéropolaires de formule générale A_xB_y à maille cubique.

DÉFINITION DE LA CONSTANTE DE MADELUNG. — Le cristal de formule A_xB_y est constitué de cations A d'électrovalence z_A et d'anions B d'électrovalence z_B. La neutralité électrique du cristal impose $xz_A = -yz_B$. Pour des ions assimilés à des charges électriques ponctuelles, l'énergie réticulaire est $W = 1/2 \sum_i q_i V_i$; q_i désigne la charge de l'ion i placé en un point où tous les autres ions créent le potentiel V_i. Pour un cristal de dimensions infinies, et en se limitant au cas où tous les ions de même signe ont le même potentiel, cette énergie ramenée à une mole peut s'écrire :

$$W = \frac{N}{2}(xz_A eV_A + yz_B eV_B).$$

Si on choisit comme unité de longueur une distance d caractéristique de la maille, un ion i sera à la distance $(\rho_i)_A$ d'une origine choisie à la place d'un ion A et à la distance $(\rho_i)_B$ d'une origine choisie à la place d'un ion B. Les potentiels V_A et V_B en ces origines seront respectivement :

$$(1) \qquad V_A = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 d}\sum_i \frac{z_i e}{(\rho_i)_A} \qquad \text{et} \qquad V_B = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 d}\sum_i \frac{z_i e}{(\rho_i)_B}.$$

En désignant par μ le plus grand commun diviseur de z_A et $|z_B|$, on a $z_A = \mu y$ et $z_B = -\mu x$. L'énergie réticulaire par mole devient

$$(2) \qquad W = \frac{Ne^2\mu^2 xy}{8\pi\varepsilon_0 d}\left[\sum_i \frac{\theta_i}{(\rho_i)_A} - \sum_i \frac{\theta_i}{(\rho_i)_B}\right].$$

θ_i est égal à y si l'ion i est du type A et égal à $-x$ si i est du type B.

Il est usuel de définir la constante de Madelung M à partir de cette énergie réticulaire écrite sous la forme

$$W = -\frac{Ne^2\mu^2}{4\pi\varepsilon_0 d}M.$$

En comparant ces deux expressions de W, il vient

$$(3) \qquad M = -\frac{xy}{2}\left[\sum_i \frac{\theta_i}{(\rho_i)_A} - \sum_i \frac{\theta_i}{(\rho_i)_B}\right].$$

Les deux séries qui entrent dans l'expression précédente sont semi-convergentes. La valeur de leur somme dépend donc de la manière dont les termes sont ordonnés et groupés au cours du calcul.

L'ALGORITHME DE COORDINATION. — Comme précédemment ([1]), nous allons associer à chacune des séries précédentes une suite obtenue de la façon suivante. Chaque terme sera la contribution d'un ion entouré de ses proches voisins de signe opposé. Désignons respectivement par α et β le nombre de proches voisins d'un cation A et d'un anion B et par $(\rho_{i_m})_A$ la distance du $m^{\text{ième}}$ voisin de l'ion i à l'origine A. Compte tenu de l'égalité $\alpha x = \beta y$, la contribution à M du groupement formé d'un ion A et de ses voisins B sera, dans le cas de l'origine en A :

$$(4) \qquad (\sigma_{A-B_\alpha})_A = \frac{x}{2\beta}\sum_{m=1}^{\alpha}\left[\frac{1}{(\rho_i)_A} - \frac{1}{(\rho_{i_m})_A}\right].$$

De même la contribution d'un groupement BA_β avec l'origine en A sera

$$(5) \qquad (\sigma_{B-A_\beta})_A = \frac{x}{2\beta}\sum_{m=1}^{\beta}\left[-\frac{1}{(\rho_i)_A} + \frac{1}{(\rho_{i_m})_A}\right].$$

Des expressions analogues sont obtenues avec l'origine en B :

$$(6) \qquad (\sigma_{A-B_\alpha})_B = -\frac{y}{2\alpha}\sum_{m=1}^{\alpha}\left[\frac{1}{(\rho_i)_B} - \frac{1}{(\rho_{i_m})_B}\right]$$

et

$$(7) \qquad (\sigma_{B-A_\beta})_B = -\frac{y}{2\alpha}\sum_{m=1}^{\beta}\left[-\frac{1}{(\rho_i)_B} + \frac{1}{(\rho_{i_m})_B}\right].$$

En désignant respectivement par $(s_i)_A$ et $(s_i)_B$ les sommes qui interviennent dans les expressions (4) et (5) d'une part, et (6) et (7) d'autre part, la constante de Madelung s'écrit :

$$(8) \qquad M = -\frac{xy}{2}\left[\frac{x}{2\beta}\sum_i (s_i)_A + \frac{y}{2\alpha}\sum_i (s_i)_B\right].$$

Dans les cas particuliers de CsCl et de NaCl, on obtient l'expression

$$M = -\frac{1}{2^n}\sum_i (s_i) \qquad (\alpha = \beta = n).$$

C'est cette relation que nous avons précédemment établi directement ([1]).

Les deux séries obtenues dans l'expression générale (8) sont absolument convergentes car les termes généraux ont un ordre d'infinitude, par rapport à l'inverse de la distance, d'au moins 4. On vérifie que le critère de validité physique (2) de la solution, est vérifié.

APPLICATIONS A QUELQUES CRISTAUX. — La relation (8) a été appliquée à quelques cristaux cubiques. Le tableau I donne les éléments du calcul et le nombre de surfaces cubiques utilisées dans chaque cas.

TABLEAU I.

Cristaux.	x.	y.	α.	β.	$-\sum_i (s_i)_A$.	$-\sum_i (s_i)_B$.	Nombre de surfaces cubiques. Centre A.	Centre B.
Blende.........	1	1	4	4	30,2632	30,2632	30	30
Fluorine.......	1	2	8	4	32,5656	60,5264	22	22
Cuprite........	2	1	2	4	25,9044	15,1316	19	49

Le tableau II compare nos résultats (obtenus à l'aide d'un ordinateur « I.B.M. » 1130) avec des valeurs proposées par d'autres auteurs. Le paramètre de la maille a été choisi comme distance caractéristique.

TABLEAU II.

Cristaux.	Boyens et Gafner ([3])	Van Gool et Piken ([4]).	Seitz ([5]).	Algorithme de coordination.
Blende............	3,205 ([a])	–	3,7829	$3{,}78292 \pm 6.10^{-5}$
Fluorine..........	11,635 ([b])	11,635	11,6366	$11{,}6365 \pm 2.10^{-4}$
Cuprite...........	10,26 ([c])	10,259	9,5044	$10{,}259 \pm 3.10^{-3}$

([a]) Valeur calculée à partir de M = 1,3878 rapportée à la distance anion-cation.
([b]) Valeur calculée à partir de M = 5,0379 rapportée à la distance anion-cation.
([c]) Valeur calculée à partir de M = 4,4425 rapportée à la distance anion-cation.

(*) Séance du 11 mai 1970.

([1]) M. ADAMOWICZ, R. LALAUZE, A. M. VERNAY et M. SOUSTELLE, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
([2]) S. K. ROY, *Can. J. Phys.*, 32, 1954, p. 509.
([3]) J. C. A. BOEYENS et G. GAFNER, *Acta Cryst.*, A, 25, 1969, p. 411.
([4]) W. VAN GOOL et A. G. PIKEN, *Journal of Materials Sciences*, 4, 1969, p. 95.
([5]) F. SEITZ, *Théorie moderne des solides*, Masson, Paris, 1949, p. 86.

(Laboratoire de Cinétique hétérogène,
Département de Chimie,
École Nationale Supérieure des Mines,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne,
Loire.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Expressions et calcul du facteur de ramification dans un type de réaction en chaînes à ramification indirecte.* Note (*) de M. Louis-René Sochet, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude d'un modèle de réactions en chaînes à ramification indirecte différée simple avec rupture des radicaux du premier ordre conduit à préciser la notion de facteur de ramification φ. Des expressions générales de φ valables pour toutes les réactions de ce type en sont déduites.

Dans une réaction en chaînes à ramification indirecte ([1]) la multiplication des radicaux se fait par l'intermédiaire d'un composé moléculaire D accumulé par la chaîne primaire.

Considérons parmi ces réactions à ramification indirecte ou dégénérées au sens large([2]), un type bien particulier de réaction qui selon la terminologie de Van Tiggelen ([1]) peut être considéré comme une réaction en chaînes à ramification indirecte différée simple avec rupture des centres actifs du premier ordre. Le modèle ainsi défini s'écrit (*figure*).

Un schéma plus simplifié a déjà été envisagé par Ben-Aim ([3]). L'évolution de la concentration des radicaux et du produit intermédiaire est alors déterminée par le système d'équations différentielles (1) où a_1, a_2, a_3, a_4 sont les facteurs de vitesse des réactions correspondantes que l'on considérera comme constant. Ceci est donc valable dans les premières étapes de la réaction pour un faible taux de conversion : une analyse plus complète tenant compte de la consommation des réactifs pouvant être faite par simulation ([4])

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{d(\mathrm{X})}{dt} &= v_i - a_4(\mathrm{X}) + \eta a_2(\mathrm{D}),\\ \frac{d(\mathrm{D})}{dt} &= a_1(\mathrm{X}) - (a_2+a_3)(\mathrm{D}).\end{aligned}\right.$$

Les solutions sont de la forme :

$$(\mathrm{X}) = (\mathrm{X})^0 + \mathrm{C}_1 \exp\lambda_1 t + \mathrm{C}_2 \exp\lambda_2 t, \qquad (\mathrm{D}) = (\mathrm{D})^0 + \mathrm{C}_3 \exp\lambda_1 t + \mathrm{C}_4 \exp\lambda_2 t,$$

où

(*a*) $(\mathrm{X})^0$ et $(\mathrm{D})^0$ sont les solutions particulières du système, obtenues en résolvant le système algébrique $d(\mathrm{X})/dt = 0$, $d(\mathrm{D})/dt = 0$.

(*b*) $\mathrm{C}_1, \mathrm{C}_2, \mathrm{C}_3, \mathrm{C}_4$ sont des constantes que l'on peut exprimer en fonction de $(\mathrm{X})^0$ et $(\mathrm{D})^0$ et de λ_1 et λ_2, en tenant compte des conditions initiales $[t = 0; (\mathrm{X}) = 0; (\mathrm{D}) = 0]$.

(*c*) λ_1 et λ_2 sont les racines de l'équation $\Delta(\lambda) = 0$,

$$\Delta(\lambda) = \begin{vmatrix} -a_4-\lambda & a_2\eta \\ a_1 & -(a_2+a_3)-\lambda \end{vmatrix} = 0.$$

En introduisant les durées de vie des radicaux avant rupture $\Delta\tau = 1/a_4$, du composé intermédiaire $\theta = 1/(a_2 + a_3)$, la longueur moyenne de la chaîne primaire $\nu = a_1/a_4$ et en posant $\varphi = a_3\eta\nu - 1/\theta$, l'équation $\Delta(\lambda) = 0$ devient :

$$\lambda^2 + \lambda\left(\frac{1}{\theta} + \frac{1}{\Delta\tau}\right) - \frac{\varphi}{\Delta\tau} = 0.$$

Par suite,

$$(2) \qquad \begin{cases} \lambda_1 + \lambda_2 = -\left(\dfrac{1}{\theta} + \dfrac{1}{\Delta\tau}\right); \\ \lambda_1 \lambda_2 \quad = -\dfrac{\varphi}{\Delta\tau}. \end{cases}$$

Dans le cas où φ est positif, l'équation $\Delta(\lambda) = 0$ admet deux racines réelles dont l'une est positive λ_1, l'autre négative λ_2 et pour lesquelles $\lambda_1 < |\lambda_2|$.

Les solutions générales s'expriment alors par les relations relativement complexes suivantes où $(X)^0 = -v_i\Delta\tau/\varphi\theta$,

$$(3) \qquad \begin{cases} (X) = -\dfrac{v_i\,\Delta\tau}{\varphi\theta}\left[1 + \dfrac{v_i + \lambda_2\,(X)^0}{(X)^0\,(\lambda_1 - \lambda_2)}\,e^{\lambda_1 t} + \dfrac{v_i + \lambda_1\,(X)^0}{(X)^0\,(\lambda_2 - \lambda_1)}\,e^{\lambda_2 t}\right], \\ (D) = -\dfrac{v_i\nu}{\varphi}\left[1 + \dfrac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}\,e^{\lambda_1 t} + \dfrac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}\,e^{\lambda_2 t}\right]. \end{cases}$$

Ces expressions se simplifient si l'on remarque que par définition même des réactions en chaînes à ramification indirecte, la durée de vie θ du composé intermédiaire est nettement plus grande que celle $\Delta\tau$ des radicaux. Par conséquent, compte tenu de la relation (2), si $\varphi \ll 1/\Delta\tau$, $\lambda_1 \simeq \varphi$ et $\lambda_2 \simeq -1/\Delta\tau$. Les expressions générales (3) deviennent alors :

$$(4) \qquad \begin{cases} (X) = -\dfrac{v_i\,\Delta\tau}{\varphi\theta}\left[1 - (1 + \varphi\theta)\,e^{\varphi t} + \varphi\,(\theta - \Delta\tau)\,e^{-\frac{t}{\Delta\tau}}\right], \\ (D) = -\dfrac{v_i\nu}{\varphi}\left[1 - e^{\varphi t} - \varphi\Delta\tau\,e^{-\frac{t}{\Delta\tau}}\right]. \end{cases}$$

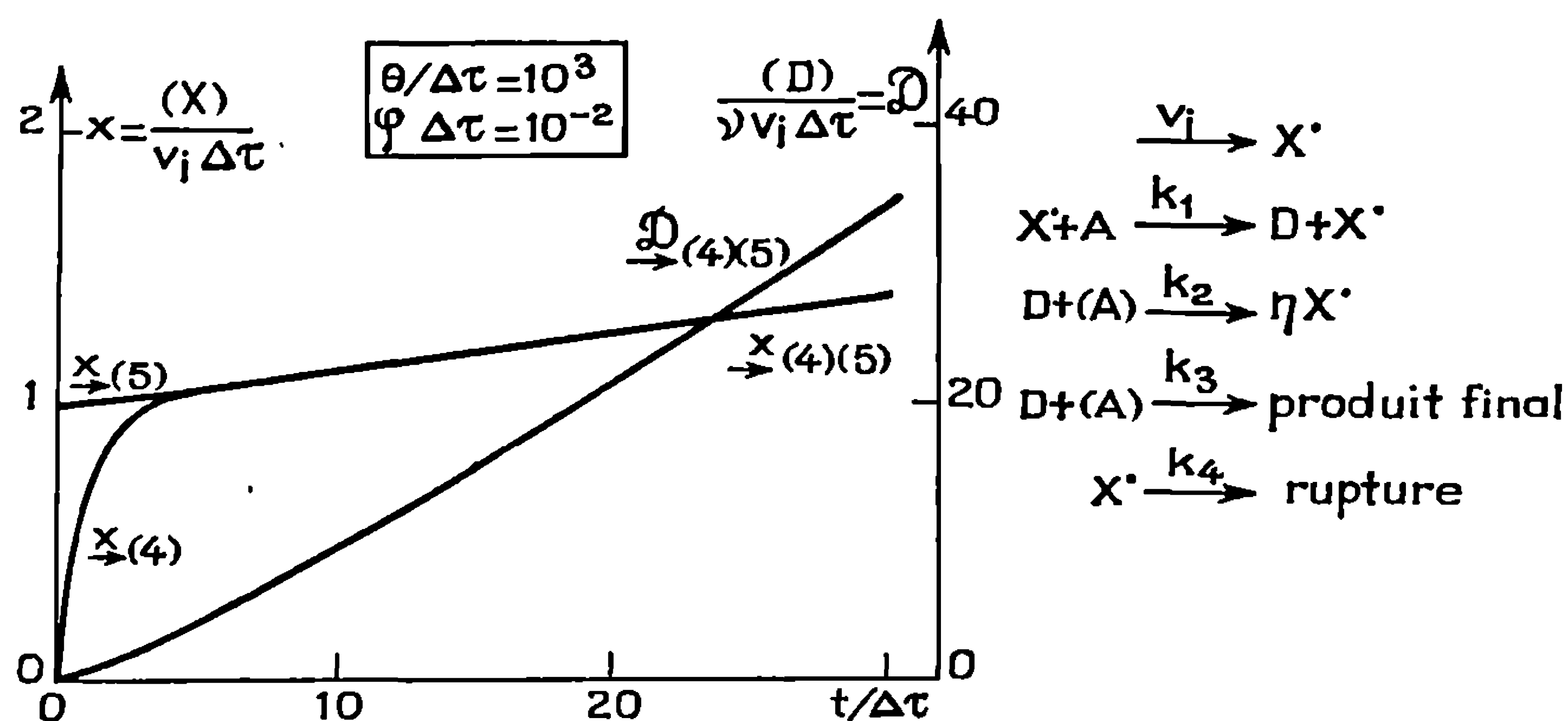
A partir d'un certain instant $t \gg \Delta\tau$, le troisième terme de ces expressions devient rapidement négligeable et les expressions (4) se réduisent à

$$(5) \qquad \begin{cases} (X) = \dfrac{v_i\Delta\tau}{\varphi\theta}\,(1 + \varphi\theta)\left[e^{\varphi t} - \dfrac{1}{1 + \varphi\theta}\right], \\ (D) = \dfrac{v_i\nu}{\varphi}\,[e^{\varphi t} - 1]. \end{cases}$$

La condition $\varphi \ll 1/\Delta\tau$ est *a fortiori* vérifiée si $\eta\nu \ll \theta/\Delta\tau$; cela signifie que pour une durée de vie du composé intermédiaire de 10^3 à 10^6 s et de celle des radicaux inférieure à la seconde, la longueur moyenne de la chaîne primaire doit être inférieure à 10^3-10^6, ce qui est toujours le cas. Après un temps très court par rapport à la durée de la réaction les relations (5) sont donc vérifiées.

Il faut remarquer d'autre part que les mêmes expressions (5) sont obtenues en considérant que les radicaux X sont dans un état stationnaire. Cela signifie que le principe des concentrations partielles stationnaires de Semenov ([5]) est applicable aux réactions en chaînes à ramification indirecte de ce type. Nous présentons (*fig.*) en coordonnées sans dimension l'évolution des grandeurs (X) et (D) en fonction du temps pour des valeurs de $\theta/\Delta\tau = 10^3$ et $\varphi\Delta\tau = 10^{-2}$. Pour $t/\Delta\tau > 5$ il y a correspondance entre les résultats obtenus selon les équations (4) et (5).

L'expression $D = f(t)$ est la forme classique ([6]) montrant le caractère autoaccéléré de l'accumulation du composé intermédiaire qui dépend de φ appelé facteur de ramification de la réaction.



Les résultats obtenus sont généralisables à une réaction en chaînes quelconque mettant en jeu plusieurs radicaux pour peu qu'elle puisse se ramener au modèle ci-dessus. Le facteur de ramification se calcule alors de plusieurs façons :

1° en appliquant le principe des concentrations partielles stationnaires de Semenov aux centres actifs : le facteur de ramification est le coefficient de (D) dans l'expression de $d(\mathrm{D})/dt$;

2° par la méthode des probabilités. Dans le calcul précédent φ peut se mettre, si l'on remarque que la probabilité de ramification à partir de D est $\delta' = a_2\theta$, sous la forme $\varphi = (\eta\nu\delta' - 1)/\theta$.

Dans le cas plus général où les radicaux obtenus dans l'étape de multiplication sont différents de ceux formés initialement, il convient de multiplier le nombre des radicaux obtenus (η) par la probabilité (p) pour que ces radicaux engendrent, par une nouvelle réaction de propagation, les radicaux initiaux. De plus, ν qui représente le nombre (n) de molécule de D formées par la chaîne primaire, très souvent à centres actifs alternants, peut être légèrement différent, comme nous l'avons montré ([7]), de la

longueur moyenne de la chaîne. Par suite, l'expression générale de φ est

$$\varphi = \frac{\eta n p \delta' - 1}{\theta}$$

ou, en introduisant les facteurs de vitesse de la réaction de ramification (*f*), de la réaction de disparition homogène (*g*) ou hétérogène (*h*) de D :

$$\varphi = f(\eta n p - 1) - g - h.$$

Ces deux dernières formules sont d'une application générale et conduisent souvent plus rapidement que la méthode des concentrations partielles stationnaires de Semenov au résultat cherché.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) A. VAN TIGGELEN et coll., *Oxydations et combustions*, I, Technip., Paris, 1968.
(2) L. R. SOCHET, *Cinétique des réactions en chaînes*. Dunod, Paris (sous presse).
(3) R. BEN AIM, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2552.
(4) M. LUCQUIN, A. PERCHE, A. PEREZ, J. MONTASTIER et F. LANGRAND, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(5) N. N. SEMENOV, *Zh. Fiz. Khim.*, 17, 1943, p. 187.
(6) N. N. SEMENOV, *Chemical Kinetics and chain reactions*, Clarendon Press, Oxford, 1935, p. 70.
(7) L. R. SOCHET, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1444.

(*Laboratoire de Chimie de la Combustion,*
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. nº 36,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la réduction de l'oxygène sur l'or en fonction du pH. Établissement du schéma réactionnel.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay, Claude Bernard** et **Michel Savy**, présentée par M. Georges Champetier.

Les résultats pseudo-stationnaires établis préalablement s'interprètent à l'aide d'un schéma réactionnel unique indépendant du pH. L'étape limitative est constituée par la chimisorption de l'oxygène. La vitesse de ce processus est accélérée par l'augmentation du pH.

Le but de la présente Note est de déterminer le schéma réactionnel interprétant les résultats expérimentaux [1] obtenus sur des électrodes d'or dénuées d'oxyde.

La variation continue de la pente en fonction du pH permet d'éliminer un schéma réactionnel faisant intervenir une étape de transfert limitative. Dans le cas d'une chimisorption on peut montrer que la pente de Tafel varie en présence d'adsorption spécifique, le recouvrement de l'espèce spécifiquement adsorbée étant d'autant plus élevé que le potentiel est plus négatif.

Considérons la réaction de chimisorption suivante sur une molécule M adsorbée :



$$ne + M_{ads} \rightarrow M_{ads}^{-ne}.$$

A l'état initial, il est possible de définir sur la molécule adsorbée un niveau accepteur qui, lors de la réaction de chimisorption, va se rapprocher du niveau de Fermi du métal à cause du champ électrique résultant de la création de dipôles.

D'après la théorie du complexe activé [[2], [3]] le courant total correspondant s'écrit :

$$(1) \qquad i_i = \frac{n}{\nu} F \frac{kT}{h} [M_{ads}] \exp - \frac{\widetilde{\Delta G}^*}{RT}.$$

En exprimant le caractère propre de la chimisorption [4] (transfert localisé, invariance du potentiel chimique) :

$$(2) \qquad \Delta(\widetilde{\Delta G}) = \Delta(\Delta G_{elect}).$$

Si α_c représente la fraction d'énergie électrique utilisée dans la réaction de chimisorption :

$$\Delta(\widetilde{\Delta G}^*) = \alpha_c \Delta(\widetilde{\Delta G})$$

ou, compte tenu de (2) :

$$(3) \qquad \Delta(\widetilde{\Delta G}^*) = \alpha_c \Delta(\Delta G_{elect}).$$

ΔG_{elect} peut s'exprimer en fonction de la différence $\Delta\Phi$ entre le niveau de Fermi du métal et le niveau accepteur sur la molécule adsorbée, à l'état initial :

$$(4)\qquad \Delta(\Delta G_{elect}) = \frac{n}{\nu}\Delta(\Delta\Phi).$$

Si l'on considère que l'électron est localisé sur le plan interne d'Helmoltz équidistant du métal et du plan externe ([6]) :

$$(5)\qquad \Delta(\Delta\Phi) = F\left[\frac{\eta-\eta_0}{2} + \psi_0\,\Delta\theta\right].$$

En exprimant par ailleurs la pente de Tafel à partir de l'expression habituelle :

$$(6)\qquad \Delta(\widetilde{\Delta G^*}) = -\,RT\,\text{Log}\,\frac{1}{I_0},$$

il vient

$$(7)\qquad -p = \frac{2\nu}{nf\alpha_c}\,\frac{\eta-\eta_0}{\eta-\eta_0+\psi_0\,\Delta\theta} \qquad \text{avec}\quad f = \frac{F}{2,3\,RT}.$$

La pente est fonction du pH par l'intermédiaire de la variation de recouvrement de l'espèce adsorbée spécifiquement.

La plupart des modèles cinétiques font intervenir l'ion HO_2^- comme intermédiaire indépendant du pH. Nous pouvons supposer qu'il s'adsorbe spécifiquement après sa formation à partir de O_2^{2-}.



(1) $O_2 + 2e \rightarrow O_2^{2-}$ (étape limitative),



(2) $O_2^{2-} + H_2O \rightarrow HO_2^- + OH^-$.

La concentration des ions HO_2^- au voisinage de l'électrode est fonction de leur vitesse de formation et de leur vitesse de destruction. Il est possible d'établir une relation exprimant la vitesse de destruction des ions HO_2^- satisfaisant simultanément aux relations expérimentales obtenues entre la pente de Tafel, le potentiel à courant nul et le pH.

$\Delta\theta$ peut s'exprimer en fonction de la concentration [([6]), ([7])] de la solution au voisinage de l'électrode, en ions produits par la réaction :

$$(8)\qquad \Delta\theta = \frac{2}{\psi_0 f}\log\frac{(A_{sol}^-)}{(A_{sol}^-)_0}.$$

Si l'on suppose que la destruction des ions A^- s'effectue par une réaction du premier ordre de vitesse $v_d = k_d(A_{sol}^-)$, en écrivant qu'en régime stationnaire, elle est égale à la vitesse de formation, il vient :

$$(9)\qquad [A_{sol}^-] = \frac{i_0}{2Fk_d}\exp - 2,3\,\frac{\eta}{p},$$

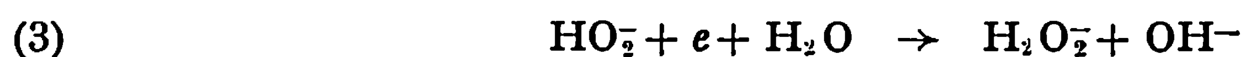
avec

$$(10)\qquad \Delta\theta = -\,\frac{\eta-\eta_0}{\psi_0}\left(\frac{2}{fp} - 1\right).$$

En éliminant $[A^-_{sol}]$ et $\Delta\theta$ entre (8), (9) et (10), il vient :

$$(11)\qquad k_d = \frac{i_0}{2F[A^-_{sol}]_0} \exp - 2,3\frac{\eta}{2} \exp - 2,3\frac{\eta_0}{p}\left(1 - \frac{fp}{2}\right).$$

Au potentiel à courant nul la vitesse de destruction des ions A^- par la réaction cathodique est égale à leur vitesse de formation. Pour satisfaire aux conditions expérimentales on est conduit à introduire dans le schéma réactionnel une réaction cathodique de destruction des ions HO_2^- dans laquelle intervient un seul électron :



$$(3)\qquad HO_2^- + e + H_2O \rightarrow H_2O_2^- + OH^-$$

suivie de



$$(4)\qquad H_2O_2^- + e \rightarrow 2OH^-.$$

La réaction (3) est plus lente que (4). En milieu acide les réactions (3) et (4) sont suivies de protonation. Expérimentalement, le potentiel à courant nul dépend du pH. Pour satisfaire cette condition, l'expression de k_d doit être identifiée avec une expression déduite du modèle dans laquelle intervient le pH. Cette condition est réalisée, si préalablement à la réduction de HO_2^- la formation d'un complexe avec OH^- se produit, k_d devient alors

$$(12)\qquad k_d = k'_{d0}\,(OH^-)^{\frac{1}{\nu'}} \exp - 2,3\frac{f}{2}\eta,$$

$1/\nu'$ étant l'ordre partiel de la réaction par rapport à OH^-. En identifiant cette expression de k_d avec celle obtenue précédemment, il vient

$$(13)\qquad \eta_0 = -\frac{2}{f}\log\frac{I_0}{2F(HO_{2\,sol})_0 k'_{d0}} - 2\frac{(14 - pH)}{\nu' f},$$

en identifiant avec la courbe expérimentale

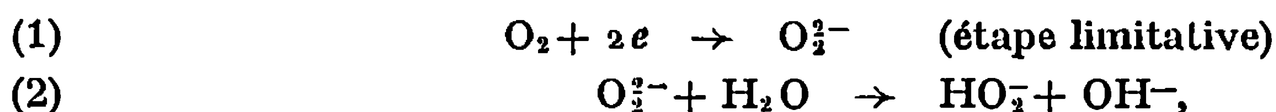
$$(14)\qquad \nu' = 4 \quad \text{et} \quad 2F(HO^-_{2\,sol})_0 k'_{d0} = 10^{-8}\ A.cm^{-2}.$$

La variation de recouvrement des HO_2^- spécifiquement adsorbés peut être calculée :

$$(15)\qquad \Delta\theta = \frac{0,2}{14}\left[\frac{120}{103 - 4,5\,pH} - 1\right],$$

$\Delta\theta$ varie de 3.10^{-3} à pH 0,4 à 4.10^{-2} à pH 14.

En conclusion, les résultats stationnaires sont interprétés quel que soit le pH par le schéma réactionnel suivant :



$$(1)\qquad O_2 + 2e \rightarrow O_2^{2-} \quad \text{(étape limitative)}$$



$$(2)\qquad O_2^{2-} + H_2O \rightarrow HO_2^- + OH^-,$$

avec



$$HO_2^- \text{ adsorbés spécifiquement} \rightleftharpoons HO_2^- \text{ solution}$$

et formation d'un complexe (HO_2^-) entre HO_2^- et OH^- :


(3) $$(HO_2^-) + e + H_2O \rightarrow H_2O_2^- + OH^- \quad \text{(réaction lente)},$$


(4) $$H_2O_2^- + e \rightarrow 2\,OH^-.$$

En milieu acide les réactions (2), (3) et (4) sont suivies de protonation.

La vitesse de l'étape limitative est modifiée par la présence des ions OH^- qui, même en milieu acide, ont une concentration suffisante pour perturber l'équilibre $HO^-_{2\,sol} \rightleftharpoons HO_2^-$ adsorbé.

D'après le modèle, le potentiel à courant nul est fixé par l'égalité des vitesses de la réaction de chimisorption de l'oxygène et de la réaction inverse limitée par une étape chimique. La vitesse de la réaction de chimisorption est fonction du pH par l'intermédiaire des ions HO_2^- spécifiquement adsorbés produits par la réaction. Ils activent la réaction cathodique qui, de ce fait, est accélérée en milieu alcalin.

Symboles utilisés :

$\widetilde{\Delta G}^*$: enthalpie libre électrochimique d'activation;

$\widetilde{\Delta G}$: enthalpie libre électrochimique;

ΔG_{elect} : variation d'énergie électrique;

p : pente de Tafel;

$\Delta\theta$: variation du recouvrement entre l'état d'équilibre et l'état sous tension;

$\Delta\Phi$: différence d'énergie entre le niveau de Fermi du métal et le niveau accepteur sur la molécule adsorbée à l'état initial.

(*) Séance du 20 avril 1970.

([1]) M. Bonnemay, C. Bernard, G. Magner et M. Savy, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1556.

([2]) S. Glasstone, K. Laidler et H. Eyring, *The Theory of rate processes*, Mc Graw Hill.

([3]) R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 1332.

([4]) M. Savy, *Thèse*, Paris, 1967.

([5]) V. G. Levich, *Advances in electrochemistry*, éd. par P. Delahay, Interscience, 4, 1966.

([6]) J. Horiuti, *The mecanism of the hydrogen electrode reaction*, p. 17 dans *Transactions of the Symposium on electrode processes*, éd. par E. Yeager, John Wiley.

([7]) C. Lamy, *Thèse*, Paris, 1968.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

SPECTROCHIMIE. — *Analyse rotationnelle des bandes* : 0-0; 0-1; 0-2; 0-3 *des molécules* $D^{81}Br^+$ *et* $D^{79}Br^+$ (*Transition* $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_i$). Note (*) de MM. **Louis Marsigny**, **Joseph Lebreton** et **Yves Petit**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse rotationnelle permet de déterminer les origines des bandes, ainsi que les diverses constantes rotationnelles et vibrationnelles.
Les molécules HBr^+ et DBr^+ sont comparées dans leur état fondamental $^2\Pi_i$.

Technique expérimentale. — La structure vibrationnelle de la transition $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi_i$ des molécules DCl^+ et DBr^+ a été déterminée à l'aide de spectrographes de moyenne dispersion (medium et large quartz) [1]. L'étude rotationnelle est entreprise avec un appareil à grande résolution (E-777 « Hilger and Watts »), ayant pour caractéristiques principales : réseau plan, 1200 traits/mm; blazé à 5 000 Å, montage d'Ebert; ouverture F/20; dispersion, 3,9 à 4,6 Å/mm entre 3 000 et 8 000 Å; résolution pratique, 40 000 (1er ordre).

Les spectres sont obtenus au moyen d'un tube de Schüler, selon une technique décrite précédemment; ils sont photographiés dans les deuxième et troisième ordres, sur plaques « Kodak » 0 à 0 [[1], [2]]. La précision des pointés est de l'ordre de 0,07 cm^{-1}.

Constantes rotationnelles. — Les définitions des termes rotationnels et les combinaisons à effectuer, pour obtenir graphiquement les constantes sont celles données par D. A. Ramsay, dans l'analyse des spectres de SH et SD [[3], [4]]. Le tableau I résume les résultats :

Tableau I.

Constantes rotationnelles de DBr^+.

État $^2\Sigma^+(v = 0)$:

$\gamma_0 = 1,06_4\ cm^{-1}$ $B_0 = 2,97_5\ cm^{-1}$ $D_0 \simeq 1,0_8 . 10^{-4}\ cm^{-1}$.

État $^2\Pi$:

$B_e = 4,08_4\ cm^{-1}$ $\alpha_e = 0,084_6\ cm^{-1}$

v.	B (cm^{-1}).	— A (cm^{-1}).	— Y.	p (cm^{-1}).
0......	$4,04_2$	$2\,651,4_5$	$656,2_9$	$1,04_8$
1......	$3,95_8$	$2\,649,5_5$	$669,4_2$	$1,04_0$
2......	$3,87_2$	$2\,647,5_8$	$683,7_8$	$1,03_4$
3......	$3,78_0$	$2\,645,8_0$	$698,8_1$	$1,02_2$

Origines des bandes et valeurs de $\Delta G''_{v+1/2}$. — Les origines sont obtenues à partir des branches Q_1 et Q_2, à l'aide de la relation (1) [[3] à [6]]

$$(1)\quad Q_1(J) + Q_2(J) + D'\left[\left(J-\frac{1}{2}\right)^2\left(J+\frac{1}{2}\right)^2 + \left(J+\frac{1}{2}\right)^2\left(J+\frac{3}{2}\right)^2\right] - D''[J^4 + (J+1)^4]$$

$$+ \varphi_1(J) - \varphi_2(J) = 2\nu_0 + 2(B'-B'')\,J(J+1) + \frac{B'}{2} + 3\frac{B''}{2} - \gamma.$$

Une autre méthode faisant intervenir $Q_1(J) + P_2(J)$ est utilisée pour la sous-bande (0-2) $^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi\ 1/2$, en partie cachée par l'émission de CD (4309 Å); seule la branche P_2 est exploitable.

Les termes $\Delta G''_{v+1/2}$ sont évalués directement à l'aide de la relation (2) et rassemblés dans le tableau II ([6])

$$(2)\qquad [Q_1(J) + Q_2(J)]^{(0,v)} - [Q_1(J) + Q_2(J)]^{(0,v+1)} = 2\Delta G''_{v+\frac{1}{2}} + 2(B''_{v+1} - B''_v)\left(J - \frac{1}{2}\right)\left(J + \frac{3}{2}\right).$$

TABLEAU II.

Origines; $\Delta G_{v+1/2}$ (cm^{-1}).

a. $D^{81}Br^+$.			b. $D^{79}Br^+$.		
v.	ν_0.	$\Delta G''_{v+1/2}$.	v.	ν_0.	$\Delta G''_{v+1/2}$.
0....	28 054,33	1689,64	0....	28 054,33	1690,20
1....	26 364,73	1644,20	1....	26 364,08	1644,78
2....	24 720,43	1598,18	2....	24 719,36	1598,68
3....	23 122,20	–	3....	23 120,78	–

Constantes vibrationnelles de l'état fondamental $^2\Pi$. — Le développement classique du terme $\Delta G(v + 1/2)$ est donné par la formule (3). Les constantes vibrationnelles sont reportées dans le tableau III.

$$(3)\qquad \Delta G\left(v + \frac{1}{2}\right) = \omega_e - 2x\omega_e(v+1) + 3y\omega_e(v+1)^2 + \frac{y\omega_e}{4} + \ldots$$

TABLEAU III.

Constantes vibrationnelles (cm^{-1}).

	ω_e.	$x\omega_e$.	$y\omega_e$.
$D^{81}Br^+$............	1734,36	22,18	≃—0,1
$D^{79}Br^+$............	1734,88		

Comparaison des constantes de HBr^+ et DBr^+. — Les relations (4) sont utilisées pour calculer le décalage isotopique ([7])

$$(4)\qquad \frac{Y^{(i)}_{lj}}{Y_{lj}} = \left(\frac{\mu}{\mu^{(i)}}\right)^{\frac{l+2j}{2}}, \qquad \text{avec}\quad \frac{\mu}{\mu^{(i)}} = 0{,}50656.$$

Les termes Y_{lj} interviennent dans le développement (5) des niveaux d'énergie

$$(5)\qquad F_{v,J} = \sum_{l,j} Y_{l,j}\left(v + \frac{1}{2}\right)^l [J(J+1)]^j.$$

Les calculs sont faits en prenant la moyenne des deux valeurs correspondant aux isotopes 79 et 81 (tableau IV).

TABLEAU IV.

Comparaison entre DBr^+ *et* HBr^+.

cm^{-1}.	HBr^+.	DBr^+(calc).	DBr^+(mes.).
ω_e	2 441,2	1737,3	1734,62
$x\omega_e$	46,3	23,7	22,2
$y\omega_e$	$\simeq$ 0,3	$\simeq$ 0,1	$\simeq$ —0,1

L'accord entre les valeurs calculées et mesurées est satisfaisant pour ω_e et $x\omega_e$, compte tenu du fait que l'expression (4) doit être complétée par des termes d'ordre supérieur [(4), (7), (8)].

Toutefois, en ce qui concerne $y\omega_e$, l'écart est important. Ceci est sans doute dû au fait que les niveaux vibrationnels de HBr^+ sont plus espacés que ceux de BDr^+; le développement (3) s'en trouve quelque peu modifié.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) L. MARSIGNY, J. LEBRETON et J. FERRAN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 220.
(2) L. MARSIGNY, J. LEBRETON et J. FERRAN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 176.
(3) D. A. RAMSAY, *J. Chem. Phys.*, 20, n° 12, 1952, p. 1920.
(4) L. MARSIGNY, J. LEBRETON, J. FERRAN et R. LAGRANGE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1731.
(5) R. F. BARROW et A. D. CAUNT, *Proc. Phys. Soc.*, A, 66, 1953, p. 620.
(6) V. F. NORLING, *Z. Phys.*, 106, 1937, p. 194.
(7) J. L. DUNHAM, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 721.
(8) A. G. GAYDON, *Dissociation energies*, Chapman and Hall, 2e édition, p. 97 et 225.

(Collège Scientifique Universitaire, Laboratoire de Chimie générale et minérale, Parc de Grandmont, 37-Tours, Indre-et-Loire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Déformation plastique du fer α à basse température.* Note (*) de MM. **Philippe Vagnieux**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

La déformation plastique du fer monocristallin à 77 K fait intervenir les trois phénomènes de glissement, maclage et clivage. Au cours de notre étude nous nous sommes attachés à examiner selon quelles modalités l'origine du clivage pouvait être imputable au maclage, et nous en avons précisé les conditions.

Dans le cadre d'une étude plus générale des propriétés de la déformation plastique du fer monocristallin, nous avons essayé de dégager les traits caractéristiques de cette déformation à basse température.

1. Résultats expérimentaux. — *Conduite des essais.* — Nous avons décrit [1] la méthode utilisée pour l'obtention des monocristaux ainsi que les conditions expérimentale respectées. Les essais à 77 K ont été effectués par immersion dans l'azote liquide.

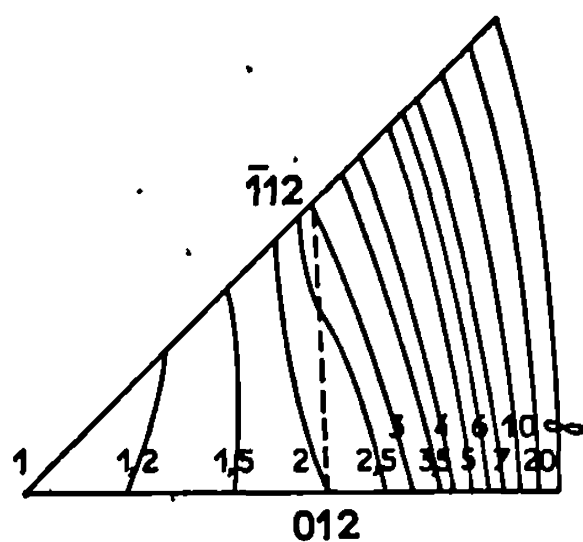
Géométrie de la déformation. — Le simple examen des résultats expérimentaux (tableau) laisse pressentir d'importantes différences dans les mécanismes de la déformation suivant la direction $\vec{A}$ de la contrainte appliquée; les macles, repérées suivant la notation de Schmid et Boas [2] sont d'autant plus nombreuses que $\vec{A}$ est voisin de [001] ; à mesure que $\vec{A}$

TABLEAU.

	$\vec{A}$.				
Cristal.	χ^0.	ξ^0.	Déformation initiale.	τ_0 (10^{-6} Pa).	Rupture.
1.......	6	50	Maclage 7	120,9	Fragile
2.......	13,5	52	» 7	108,1	»
3.......	15	50,5	» 7	112,8	»
4.......	28,5	37	Glissement	221,2	Ductile
5.......	13,5	48,5	Maclage 7	123,8	Fragile
6.......	17	37	Glissement	203,8	Ductile
7.......	27,5	56,5	»	206,5	»
8.......	10	54	Maclage 7	133,4	Fragile
9.......	—11	49	» 8	108,9	»
10.......	27	54	Glissement	220,0	Ductile
11.......	16	60	»	216,6	»
12.......	— 1,5	56,5	Maclage 8	126,0	Fragile
13.......	—18	54	» 8	106,7	»
14.......	22,5	64	Glissement	219,8	Ductile
15.......	— 9	47	Maclage 8	104,6	Fragile
16.......	—23,5	54	» 8	115,5	»
17.......	8	40	Glissement	207,5	»
18.......	28	67,5	»	223,6	Ductile
19.......	—17,5	50	Maclage 8	109,9	Fragile
20.......	28	46,5	Glissement	218,7	»

s'éloigne de cet axe, l'importance du maclage diminue, la rupture perdant progressivement son caractère fragile pour devenir à la limite entièrement ductile.

Bien que la notion de scission critique, de maclage soit sujette à caution, les valeurs trouvées s'échelonnant entre $103{,}9.10^6$ Pa et $133{,}4.10^6$ Pa, nous avons noté, ainsi que d'autres auteurs [3], que le premier système de macles formées correspond à la plus forte des valeurs possibles du facteur de Schmid (système 7 ou 8 suivant la position de $\vec{A}$).



n	ψ	n	ψ
1	1,154	4	0,722
1,2	1,058	5	0,693
1,5	0,962	6	0,673
2	0,866	7	0,659
2,5	0,808	10	0,635
3	0,769	20	0,606
3,5	0,742	∞	0,577

Fig. 1. — Courbes $\psi_i = 1/\sqrt{3}\,[1 + (1/n)]$.

2. Fragilité et ductilité. — *Ductilité.* — Ce sont les scissions critiques de maclage et de glissement qu'il convient, à notre avis, de comparer pour expliquer les différences de comportement d'échantillons tels que 16 et 20 (tableau). Le glissement, limité à 77 K aux plans $(\bar{1}01)$ [4] est privilégié par rapport au maclage si

$$\frac{\tau_{0(\bar{1}01)}}{\tau_{0(i)}}\frac{R_i}{R_{(\bar{1}01)}} = \frac{\tau_{0(\bar{1}01)}}{\tau_{0(i)}}\psi_i < 1,$$

τ_0 désignant la scission critique, R le facteur de Schmid et i étant égal à 7 ou 8 selon que $\vec{A}$ est à droite ou à gauche de la zone $[0\bar{2}1]$. ψ_i atteint sa valeur minimale $1/\sqrt{3}$ lorsque $\vec{A}$ est dans le plan $(0\bar{1}1)$ et sa valeur maximale $2/\sqrt{3}$ si $\vec{A}$ est confondu avec [001] (*fig.* 1). Pour que la déformation puisse avoir lieu entièrement par glissement, il faut donc que

$$\frac{\tau_{0(\bar{1}01)}}{\tau_{0(7)}} < \sqrt{3},$$

condition qui est bien vérifiée si l'on assigne aux scissions critiques les valeurs 206.10^6 Pa et $112{,}6.10^6$ Pa : Ainsi les échantillons 7 et 18 se sont déformés uniquement par glissement et la rupture a été ductile.

L'augmentation du rapport $\tau_{0(\bar{1}01)}/\tau_{0(7)}$ lorsque la teneur en impuretés augmente, ou lorsque la température diminue [(5), (6)] explique en particulier l'augmentation de la fragilité du cristal.

Fragilité. — De nombreuses hypothèses ont été formulées pour expliquer l'origine de la rupture par clivage. Elles s'appuient en général, soit sur l'empilement de dislocations de glissement [(7), (8)] ou de macles (9). Leur validité est assez aisément vérifiable dans le polycristal ou le joint consti-

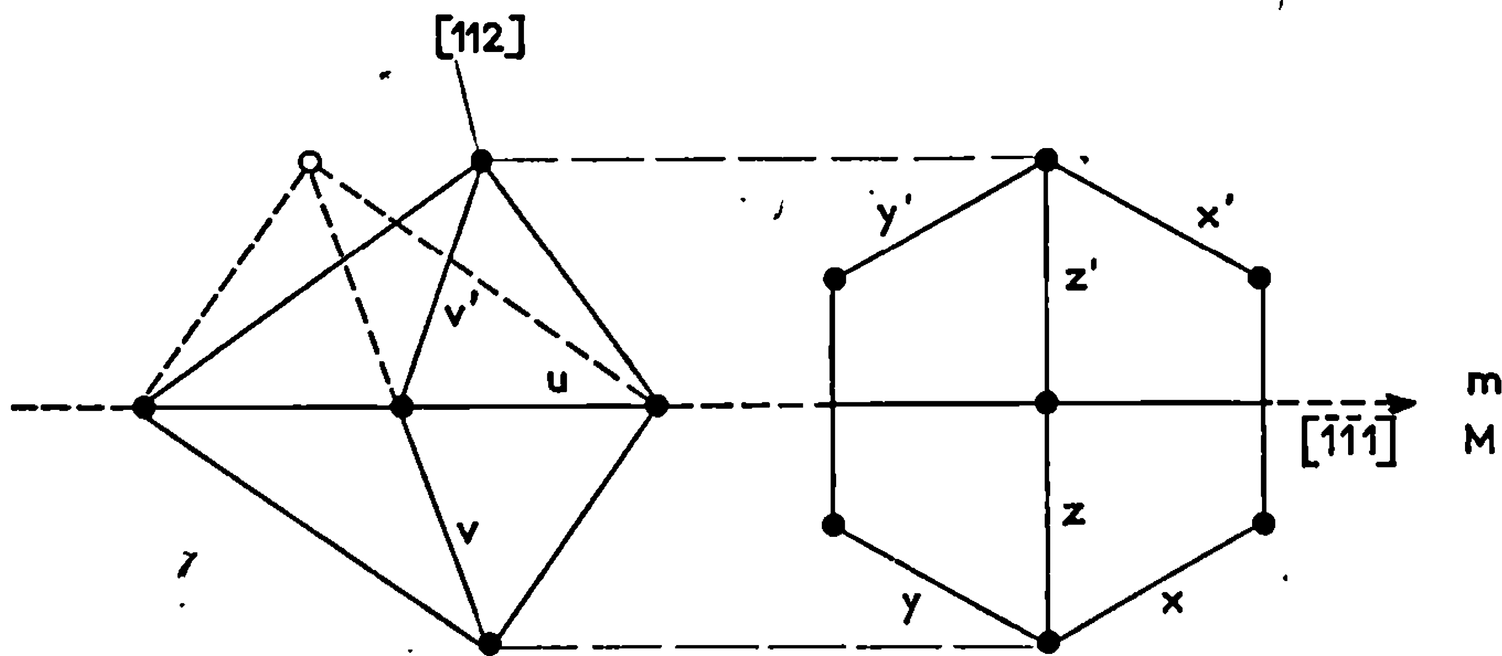


Fig. 2. — Maclage du cube élémentaire selon [1̄1̄1] (112).

tue un obstacle privilégié. Elles sont plus délicates à transposer au cristal où de tels obstacles font défaut. Dans ce dernier cas, l'origine de la rupture semble être localisée au croisement de deux macles. Cependant, malgré son importance théorique, le problème du croisement n'a guère été abordé, si ce n'est dans des cas particuliers [(5), (6)]; aussi nous a-t-il semblé utile d'en dégager d'abord les conditions.

Croisement de macles. — On peut classer les couples de macles susceptibles d'intervenir en traction (10) selon la nature de leur intersection; celle-ci correspond à l'une des formes $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 120 \rangle$, $\langle 113 \rangle$, $\langle 135 \rangle$.

Pour que la macle $M\alpha(m_\alpha, \vec{n}_\alpha, \vec{d}_\alpha)$ puisse traverser M_β, m, $\vec{n}$, $\vec{d}$ désignant respectivement le plan de macle, le vecteur normal et la direction de maclage, certaine condition géométrique doit être satisfaite : M_β ne peut traverser M_α qu'en suivant le plan de macle de cette dernière qui contient leur intersection $D_{\alpha\beta}$; en repérant par l'indice $'$ ce système, cette condition s'écrit

$$(\vec{\Lambda}.\vec{d}_\beta)(\vec{\Lambda}.\vec{n}'_\beta) > 0$$

ou encore, en désignant par $\mathfrak{T}_\alpha$ la matrice de symétrie relative à m_α :

$$(\vec{\Lambda}.\mathfrak{T}_\alpha.\vec{d}_\beta)(\vec{\Lambda}.\mathfrak{T}_\alpha.\vec{n}_\beta) > 0,$$

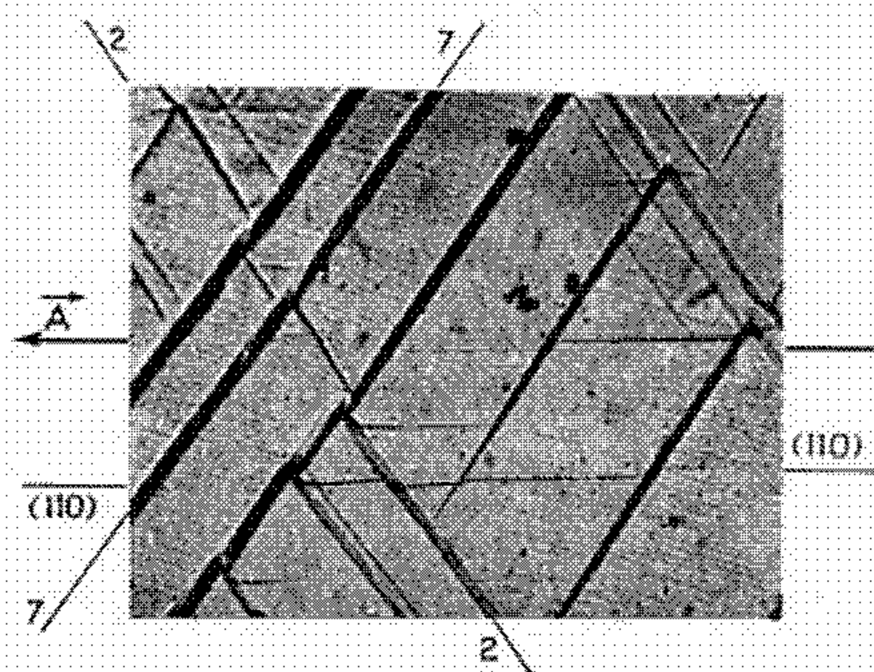


Fig. 3 (G × 250).

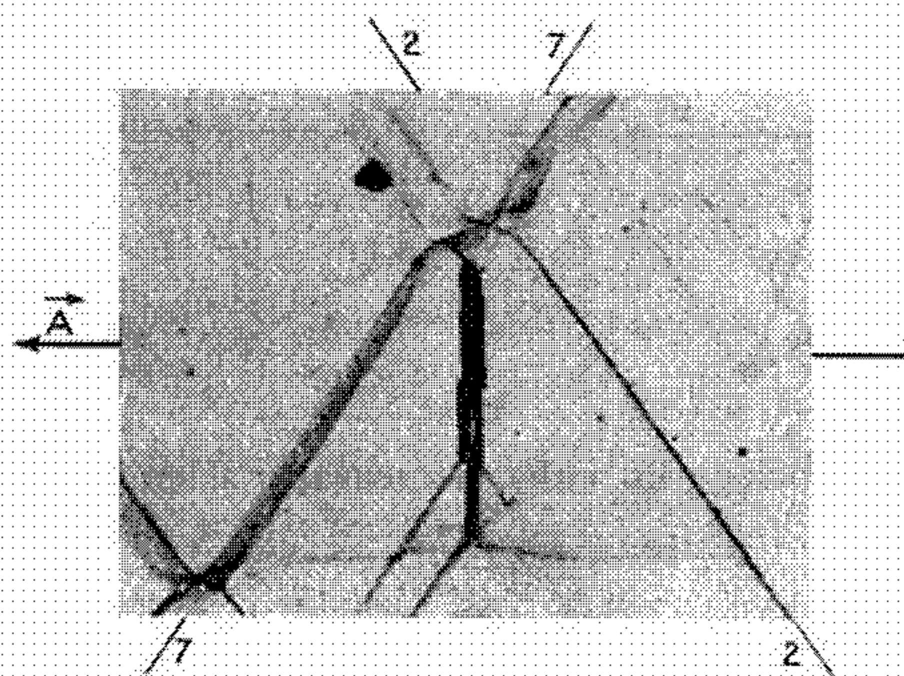


Fig. 4 (G × 300).

la détermination de $\mathfrak{T}_2$ par exemple se fait par l'intermédiaire de la matrice semblable $\mathcal{A}_2$ écrite dans les axes intrinsèques $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})$ (*fig.* 2). On a

$$\mathcal{A}_2 = \begin{bmatrix} 1 & \frac{2}{3} & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix};$$

par ailleurs, la matrice de passage $\mathcal{B}_2$ étant égale à

$$\mathcal{B}_2 = -\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 1 & -2 \\ 1 & 1 & 2 \\ -2 & 2 & 0 \end{bmatrix},$$

on en déduit

$$\mathfrak{T}_2 = \frac{2}{6}\begin{bmatrix} 2 & -1 & -2 \\ -1 & 2 & -2 \\ -2 & -2 & -1 \end{bmatrix},$$

toute autre matrice $\mathfrak{T}_\alpha$ se déduit de la précédente par la relation

$$\mathfrak{T}_\alpha = S_{2\alpha}\, \mathfrak{T}_2\, S_{2\alpha}^{-1},$$

$S_{2\alpha}$ substituant M_α à M_2,

L'inégalité précédente permet de déterminer le domaine à l'intérieur duquel doit se situer $\vec{A}$ pour que le croisement soit possible; l'intersection de ce domaine avec le triangle de référence a été précisé pour les différents cas possibles.

Il convient de noter que la condition précédente n'est que nécessaire : pour que le croisement n'entraîne ni concentration de contraintes, ni relaxation plastique, il faut que, outre la condition précédente, les scissions suivant $\vec{d}_\beta$ et $\vec{d}'_\beta$ soient égales, ce qui s'écrit

$$R_{\beta\alpha} = R_\beta;$$

les lignes d'égalité de ces facteurs ont également été déterminées.

L'hypothèse précédente rend bien compte des résultats expérimentaux observés. En particulier, pour les échantillons de la zone AEO [3], seuls les systèmes 1, 2, 7, 8 sont possibles; dans l'étendue du domaine, ils se classent selon les inégalités

$$R_8 > R_7 > R_2 > R_1.$$

Ces quatre systèmes sont effectivement observables; ils correspondent à des intersections $\langle 110 \rangle$ (1-8, 2-7) et $\langle 120 \rangle$ (1-2, 1-7, 2-8, 7-8), les deux premiers croisements étant impossibles et les quatre derniers généralement possibles. Ainsi pour l'échantillon 16, le croisement 7-2 est impossible : le système 2 est bloqué par le système 7. La relaxation plastique s'effectue en partie par glissement sur les plans (110) (*fig.* 3); la rupture est alors fragile et se produit par clivage à l'intersection des deux systèmes précédents (*fig.* 4). La même constatation peut être faite pour les autres échantillons de cette zone. L'examen de la surface de rupture permet de situer l'origine du clivage au point de confluence des rivières [11].

Les résultats expérimentaux confirment que les conditions, établies ci-dessus, de franchissement mutuel de deux systèmes, doivent tenir une place importante dans une théorie de la fragilité. Les concentrations de contraintes résultantes conduisent facilement au clivage dans la mesure où elles agissent sur les plans de la forme $\{100\}$.

(*) Séance du 9 mars 1970.

(1) Ph. Vagnieux, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1753.
(2) E. Schmid et W. Boas, *Plasticity of Crystals*, F. A. Hughes, London, 1950.
(3) N. P. Allen, B. E. Hopkins et J. E. Mc Lennan, *Proc. Roy. Soc.*, 234, 1956, p. 221.
(4) C. S. Barret, G. Ansel et R. F. Mehl, *Trans. A. S. M.*, 25, 1937, p. 702.
(5) R. Honda, *J. Phys. Soc.* (Japan), 16, 1961, p. 1309.
(6) F. Terasaki, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 497, 1967, p. 1.
(7) Zener, *Fracturing of Metals*, A. S. M., 1948, p. 3.
(8) A. H. Cottrell, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 192.
(9) D. Hull, *Acta Metallurgica*, 8, 1960, p. 11.
(10) A. W. Sleeswyk et J. N. Helle, *Acta Metallurgica*, 9, 1961, p. 344.
(11) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964, p. 323.

(*Institut de Physique des Métaux,*
École Centrale
des Arts et Manufactures,
92-Chatenay-Malabry,
Hauts-de-Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Décomposition de l'hydrure de zirconium et précipitation du zirconium par diffusion d'aluminium dans un alliage* Mg-Zr. Note (*) de MM. **Joseph Pegoud**, **Jean Guillaumin** et **Pierre Millet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié par microscopie électronique et microdiffraction des électrons, les réactions qui se produisent au niveau du front de diffusion de l'aluminium dans l'alliage Mg-Zr à 0,5 % de zirconium. Les particules d'hydrure de zirconium hors solution sont transformées sur place et le zirconium en solution solide précipite; dans les deux cas, il se forme le composé intermétallique $ZrAl_3$.

Sur certains éléments combustibles destinés aux réacteurs de la filière uranium-graphite-gaz, on réalise une liaison métallurgique entre le tube en uranium et la gaine en alliage Mg-Zr par l'intermédiaire d'une couche d'aluminium. Dans les conditions de service habituelles, les éléments combustibles sont soumis à un maintien prolongé à haute température qui favorise la diffusion de l'aluminium dans la gaine.

Pour étudier ce phénomène, nous avons réalisé des couples constitués d'une couche mince ($e = 0,1$ mm) d'alliage Mg-Al à 15 % d'aluminium déposée sur un échantillon épais en alliage Mg-Zr à 0,5 % de zirconium filé, disposé de façon que la direction du filage soit parallèle à l'interface. Les couples ont été traités thermiquement à 480°C sous une pression de 40 kg.cm^{-2} pendant plusieurs milliers d'heures sous atmosphère de CO_2.

Dans l'état brut de filage, l'alliage Mg-Zr présente une structure à grains fins (0,01 mm) et une forte hétérogénéité dans la répartition du zirconium en solution solide. Pendant un maintien à 480°C sous atmosphère de CO_2, le grain grossit et une partie du zirconium s'insolubilise sous forme d'hydrure, plus particulièrement dans les régions à teneur élevée en zirconium. Cette précipitation résulte de la combinaison du zirconium

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1 (G × 100). — Diffusion de l'aluminium dans l'alliage Mg-Zr à 480°C.

Fig. 2 (G × 7 500). — Aspect des précipités groupés en bandes (examen au microscope électronique sur lames minces) :

(*a*) à l'avant du front de diffusion;

(*b*) à l'arrière du front.

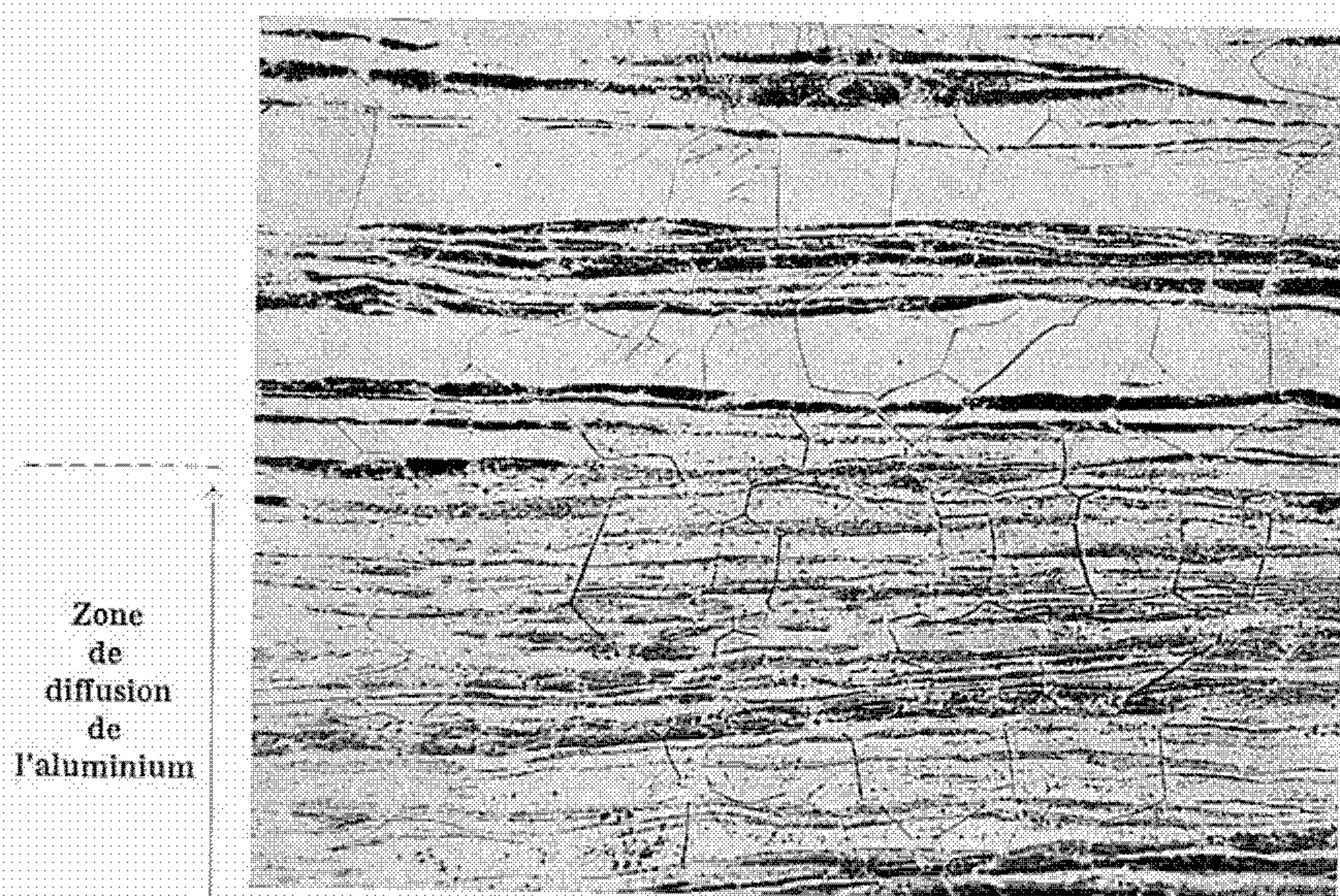
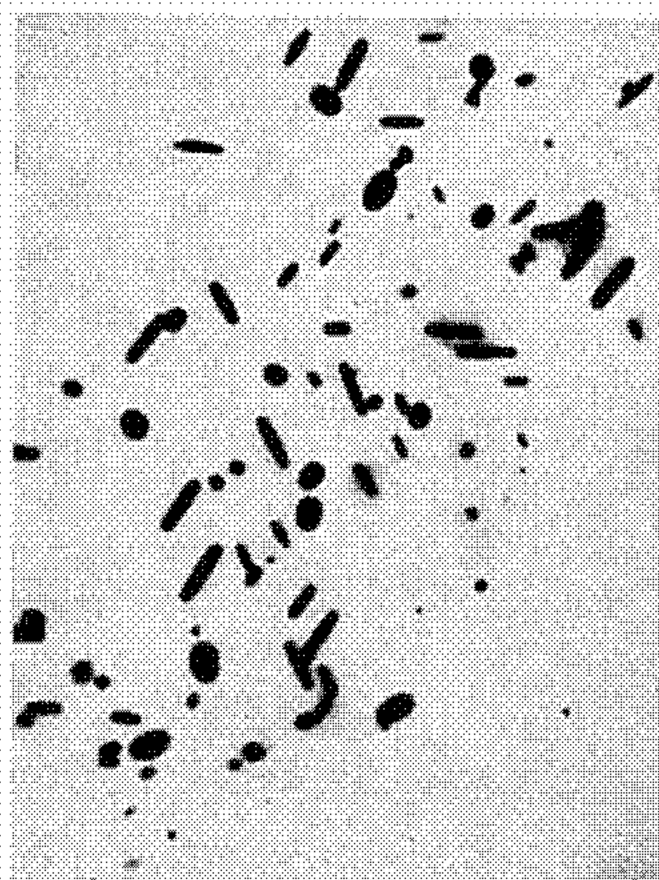


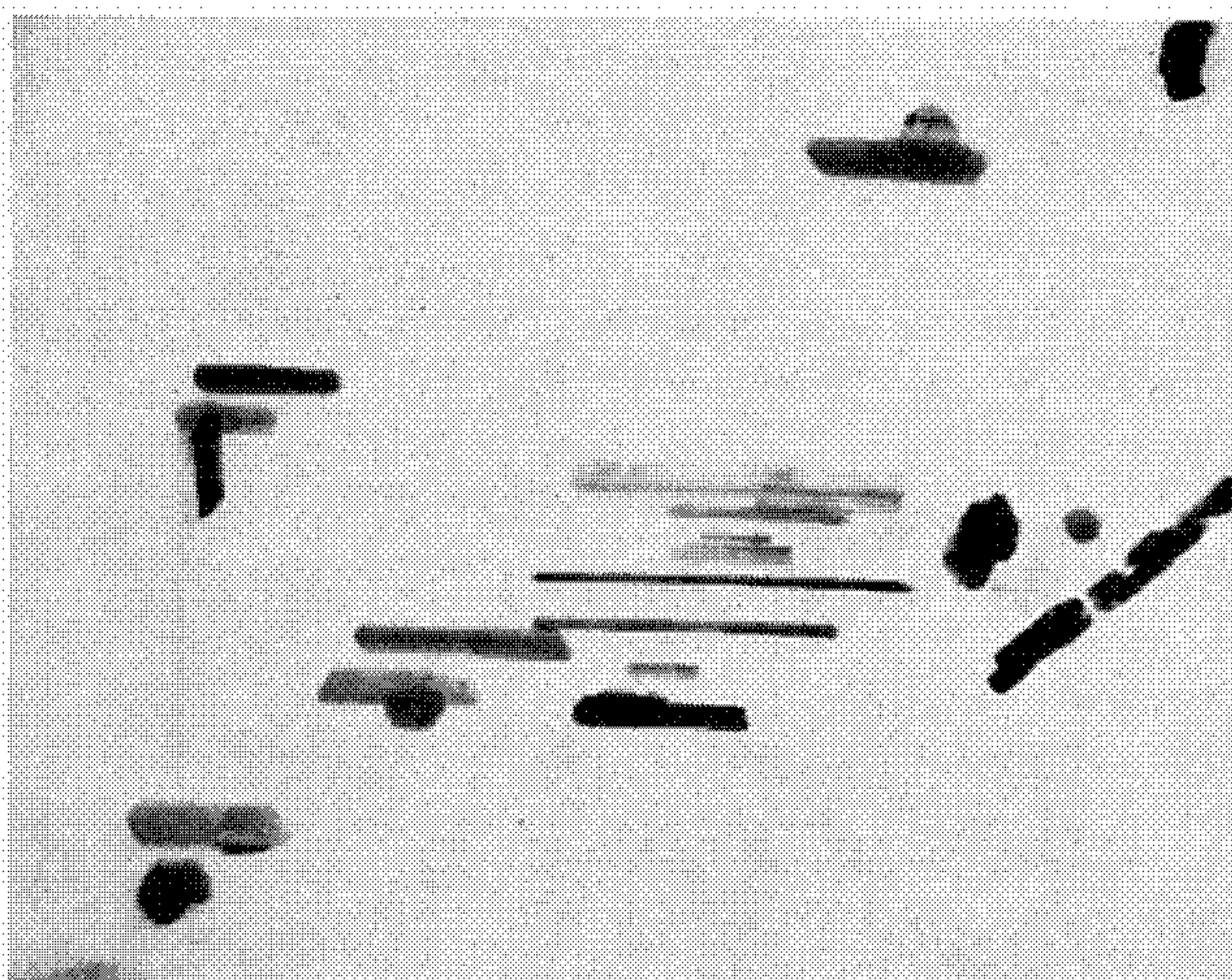
Fig. 1. ×100



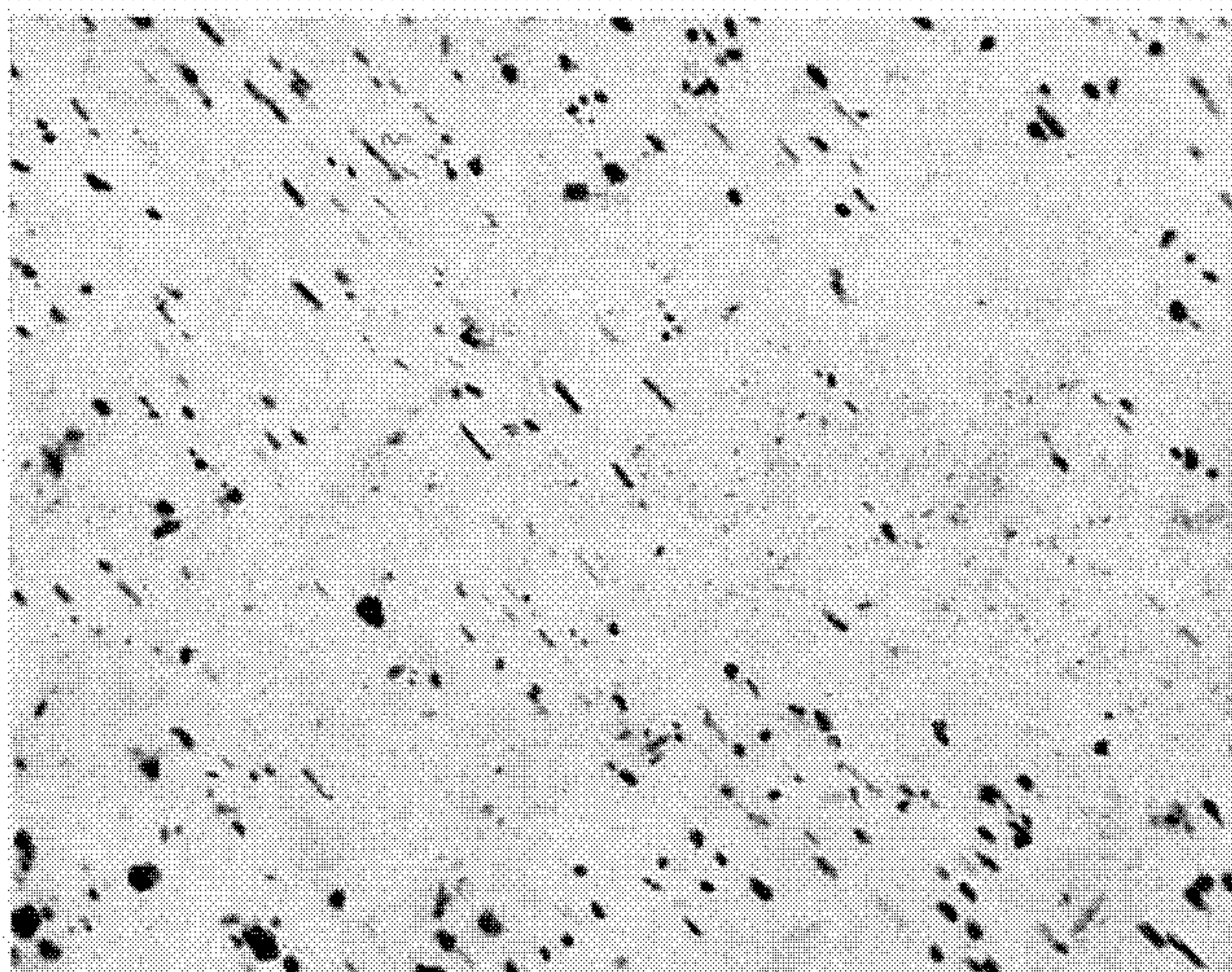


(a) (b) ×7 500

Fig. 2.



(*a*) × 30 000



(*b*) × 30 000

Fig. 3.

Planche II.

Fig. 3 (G × 30 000). — **Précipités de $ZrAl_2$ observés au microscope électronique dans l'alliage Mg-Zr après diffusion d'aluminium à 480°C.**

avec l'hydrogène contenu dans l'alliage ou absorbé après dissociation des traces de vapeur d'eau présentes dans l'atmosphère de traitement.

Dans nos conditions d'expériences, cette évolution structurale a lieu pendant que l'aluminium, beaucoup plus mobile que le zirconium dans le réseau du magnésium, diffuse dans l'alliage Mg-Zr. A l'examen micrographique, la pénétration de l'aluminium se traduit par le développement, à partir de l'interface Mg-Al/Mg-Zr, d'une zone à forte densité de précipités dont l'épaisseur croît linéairement en fonction de la racine carrée du temps.

A l'avant du front de diffusion, le matériau présente la structure habituelle de l'alliage Mg-Zr traité thermiquement sous CO_2 à 480°C. Les précipités disposés en bandes approximativement parallèles à la direction du filage (*fig.* 1), apparaissent au microscope électronique comme sur la figure 2 *a*. Les diagrammes de microdiffraction des électrons obtenus sur ces précipités, ont confirmé qu'il s'agissait bien d'hydrure de zirconium de structure quadratique à faces centrées dont les paramètres : $a = 4{,}97$ Å et $c = 4{,}46$ Å ont été précisées par Whitwham [1].

Au niveau du front de diffusion les précipités augmentent en nombre (*fig.* 1).

A l'arrière du front, les constituants hors solution groupés en bandes ont changé d'aspect : ils présentent des contours moins réguliers et moins bien définis (*fig.* 2 *b*). Par microdiffraction des électrons, nous avons obtenu des diagrammes caractéristiques du composé intermétallique $ZrAl_2$ de structure hexagonale et de paramètres : $a = 5{,}282$ Å et $c = 8{,}748$ Å [2].

L'aluminium déplace donc l'hydrogène combiné au zirconium suivant la réaction



$$2\,Al + ZrH_2 \rightarrow ZrAl_2 + 2H.$$

Les précipités d'hydrure sont transformés sur place en $ZrAl_2$ et l'hydrogène est remis en solution dans le magnésium.

Autour des anciens précipités d'hydrure, on observe de nouveaux précipités très nombreux, en forme de plaquettes ou de bâtonnets dont les dimensions sont comprises entre 50 Å et 1 μ (*fig.* 3). La plupart de ces particules analysées par microdiffraction, sont constituées de $ZrAl_2$. Nous avons cependant identifié d'autres composés intermétalliques, tels que Zr_3Al_4 et Zr_2Al.

Cette nouvelle précipitation résulte de la combinaison de l'aluminium avec le zirconium en solution dans le magnésium. La dimension des

particules est fonction du titre en zirconium de la solution solide : les plus grosses (*fig.* 3 *a*) correspondent à une précipitation dans une région relativement riche en zirconium; les plus fines (*fig.* 3 *b*) ont pris naissance dans les zones pauvres en zirconium. L'analyse chimique de la matrice dans la zone de diffusion a montré qu'il ne reste plus de zirconium en solution et qu'en présence d'aluminium la solubilité du zirconium dans le magnésium est pratiquement nulle.

La précipitation de $ZrAl_2$ bloque la croissance des grains; par suite, dans la zone de diffusion, la taille des grains n'est pas constante mais va en croissant de l'interface au front de diffusion.

D'autre part, la formation de composés zirconium-aluminium a pour effet de fixer une partie de l'aluminium; la diffusion de cet élément dans l'alliage Mg-Zr est, de ce fait, moins rapide que dans le magnésium non allié.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) D. Whitwham, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 57, n° 1, 1960, p. 1-15.
(2) R. P. Elliot, *Constitution of binary alloys*, First supplement, p. 66.

(Société Industrielle de Combustible nucléaire, Laboratoires de 38-*Veurey, Isère* et *Commissariat à l'Énergie atomique, S. R. M. A., C. E. N. de Saclay,* 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la fragilisation du fer de zone fondue par l'hydrogène cathodique.* Note (*) de MM. **Michel Cornet**, **Wladislav Raczynski** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un chargement en hydrogène du fer de haute pureté, même très important, est toujours réversible. La présence d'hydrogène en solution interstitielle pendant la traction fragilise ce fer et provoque une rupture intergranulaire.

Pour expliquer le phénomène de fragilisation du fer et de ses alliages par l'hydrogène, plusieurs théories ont été élaborées [(1) à (4)]. Cependant aucune d'elles n'explique la totalité des phénomènes observés (5). On trouve dans la bibliographie que la sensibilité d'un fer ou d'un acier à la fragilisation par l'hydrogène augmente avec la quantité des éléments étrangers présents dans la matrice ferritique et qu'un fer pur est peu sensible à l'influence de ce gaz (6).

Nous avons utilisé du fer de zone fondue ZF qui peut être chargé en hydrogène sans qu'il y ait formation de soufflures (7) et dans lequel la déformation plastique par laminage ne crée pas des sites de recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire [(8), (9)]. Des essais ont été réalisés également sur du fer Armco A. Des éprouvettes plates ont été utilisées. Leurs dimensions sont $40 \times 2{,}5 \times 0{,}4$ mm.

Le fer ZF est écroui de 92 %, découpé à l'emporte-pièce, recuit sous hydrogène 12 h à 840°C et refroidi lentement. Le fer Armco est recuit 3 h dans les mêmes conditions.

Les essais de traction ont été réalisés à la température ambiante à une vitesse de 5 mm/mn. Pour mettre en évidence la fragilité du fer due à l'hydrogène, on a déterminé l'allongement à la rupture A % des éprouvettes pendant le chargement en hydrogène et après la désorption de ce gaz pendant 60 h à 100°C pour le fer Armco et 2 h à la même température pour le fer ZF. Le chargement en hydrogène est effectué par voie électrolytique dans une solution d'acide sulfurique N contenant 5 mg/l d'As_2O_3.

Les résultats obtenus pour le fer A (courbes A_1 et A_2) et pour le fer ZF (courbes 1 et 2) sont présentés sur la figure 1. Les courbes A_1 et 1 se rapportent aux mesures effectuées pendant le chargement en hydrogène (la traction a été commencée 20 mn après le début du chargement) et A_2 et 2 après désorption.

On voit que pendant le chargement en hydrogène, l'allongement diminue rapidement en fonction de la racine carrée de la densité de courant pour le fer A (courbe A_1) et pour le fer ZF (courbe 1). La désorption de l'hydrogène du fer A restitue partiellement l'allongement des éprouvettes chargées à densité de courant élevée. Le chargement a donc été irréversible, il a provoqué la création de soufflures et une déformation plastique du métal. Un chargement à faible densité de courant conduit à une fragilité réver-

sible qui disparaît après la désorption de l'hydrogène [10]. On peut penser que dans ce cas des perturbations importantes ne viennent pas contrarier le mécanisme de déformation plastique.

Pour le fer ZF, on constate que le chargement en hydrogène est réversible même s'il est effectué à 25 mA/cm² (*fig.* 1, courbe 2). Une grande concentration d'hydrogène dans le métal n'a donc pas changé les propriétés

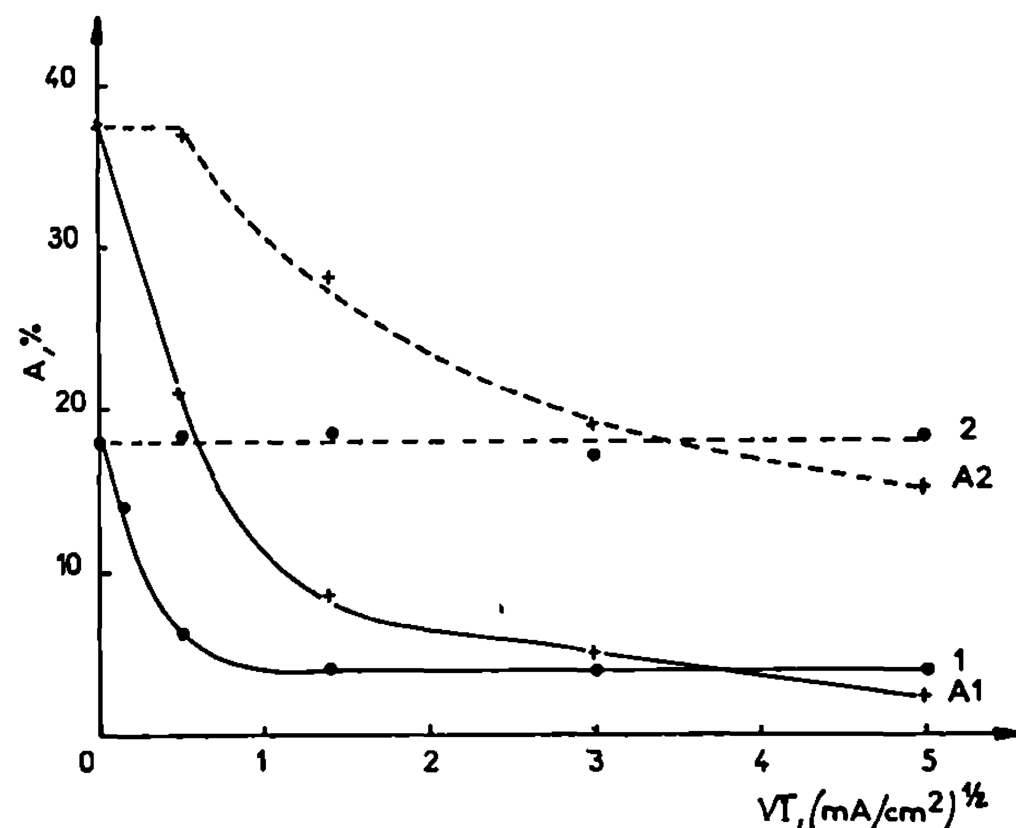


Fig. 1. — Variation de l'allongement à la rupture A % en fonction de la racine carrée de la densité du courant de chargement en hydrogène $\sqrt{I}$.

(*a*) En présence d'hydrogène (traction effectuée lors du chargement) : 1, fer de zone fondue; A_1, fer Armco.

(*b*) Sans hydrogène (traction effectuée après dégazage) : 2, fer de zone fondue; A_2, fer Armco.

mécaniques qui sont identiques avant chargement et après désorption. Cependant, ce fer est très fragile en présence d'hydrogène lorsque la traction est effectuée pendant le chargement électrolytique (*fig.* 1, courbe 1). Les observations micrographiques ont montré que les fractures sont totalement intergranulaires. Les petites fissures sont nombreuses près de la rupture.

Il faut souligner que des éprouvettes chargées en hydrogène après déformation plastique jusqu'à rupture n'ont pas présenté de soufflures ni de fissures; donc les défauts réticulaires introduits dans le fer ZF par traction ne sont pas des sites de recombinaison de l'hydrogène atomique ou protonique en hydrogène moléculaire. Le même phénomène a été observé sur le fer écroui par laminage jusqu'à 71 % [8].

La figure 2 représente l'allongement A du fer ZF en fonction de la concentration de l'hydrogène S d'après les résultats des calculs donnés dans une Note précédente [9]. Au-delà d'une concentration de 1 cm³ H_2/100 g Fe, l'allongement passe de 18 à 4 % mais une augmen-

tation supplémentaire de la concentration au-dessus de 1 cm^3 H_2/100 g n'entraîne plus de variation de A. On constate qu'une concentration d'hydrogène relativement faible dans le fer ZF fragilise fortement ce métal.

Les résultats obtenus permettent de supposer que l'hydrogène dissous dans le fer de haute pureté participe à la création des microfissures pendant la déformation plastique ([11]). La création et la propagation des

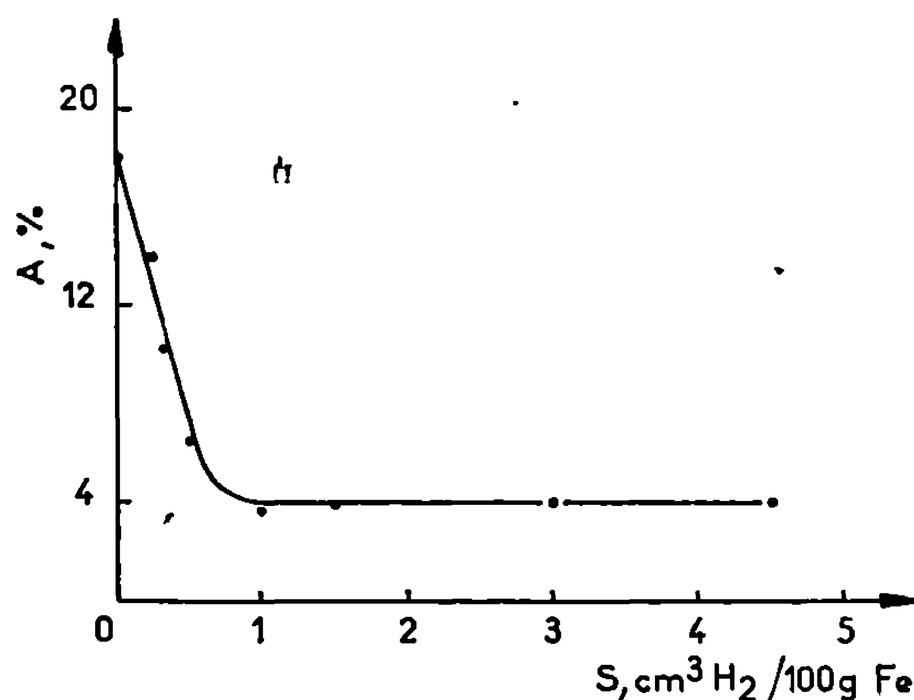


Fig. 2. — Variation de l'allongement à la rupture A % du fer de zone fondue en fonction de la concentration calculée en hydrogène diffusible S.

microfissures aux joints de grains peuvent être expliquées par le fait que les joints de grains constituent des obstacles au mouvement des dislocations pendant la déformation plastique ([6]) et que l'hydrogène ayant tendance à se concentrer dans les zones d'énergie libre maximale du métal, c'est-à-dire dans tous les défauts du réseau tels que lacunes, dislocations, joints de grains, etc. abaisse l'énergie de cohésion intergranulaire ([12]).

(*) Séance du 27 avril 1970.

([1]) C. Zapffe, *Trans. A. S. M.*, 39, 1947, p. 191.
([2]) P. Bastien, *Arch. Hutnictwa*, 4, 1959, p. 93.
([3]) N. J. Petch, *Phil. Mag.*, 1, 1956, p. 331.
([4]) J. G. Morlet, H. H. Johnson et A. R. Troiano, *J. Iron Steel Inst.*, 189, 1958, p. 37.
([5]) M. Smialowski, *Hydrogen in Steel*, Pergamon Press, 1962.
([6]) J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Mém. scient. Rev. Métal*, 63, 1966, p. 913.
([7]) W. Raczynski et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 294.
([8]) W. Raczynski et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 602.
([9]) W. Raczynski et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1498.
([10]) W. Raczynski et M. Smialowski, *Zascita Metallov.*, 5, 1969, p. 482.
([11]) R. A. Oriani, *Hydrogen in Metals (Proceedings of the Symposium on Stress Corrosion held in Colombus*, Ohio, September, 1967).
([12]) A. N. Stroh, *Fracture (Proceedings of an International Conference on the Atomic Mechanism of Fracture held in Swampscott*, Massachusetts, 12-16 avril 1959).

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la température sur les phases mésomorphes à structure lamellaire obtenues à partir de copolymères biséquencés. Diagramme de phase du système polystyrène-polybutadiène/toluène.* Note (*) de M. André Douy, Mme Monique Gervais et M. Bernard Gallot, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié par diffraction des rayons X aux petits angles le système copolymère biséquencé polystyrène-polybutadiène/toluène. Nous avons montré que ce système présente une seule structure mésomorphe (lamellaire) dont nous avons déterminé le domaine d'existence en fonction de la concentration en copolymère et en fonction de la température. Nous avons aussi étudié l'influence de ces grandeurs sur les paramètres géométriques de la structure lamellaire.

Dissous dans un solvant préférentiel d'une des séquences, les copolymères biséquencés à séquences amorphes présentent, à la température ambiante et dans des conditions convenables de concentration, des structures mésomorphes ([1]). Nous avons déjà étudié l'importance respective des différents facteurs qui régissent, à la température ordinaire, l'existence, le type et la valeur des paramètres géométriques de ces structures ([2]). Dans la présente Note, nous allons exposer brièvement les principaux résultats de l'étude de l'effet de la température, en prenant comme exemple le système polystyrène-polybutadiène/toluène. Cette étude revêt un double intérêt : elle permet d'une part de déterminer la stabilité des structures mésomorphes et de déceler d'éventuels changements de phase; elle peut aider d'autre part à évaluer l'importance du rôle joué par l'entropie conformationnelle des chaînes macromoléculaires dans les édifices mésomorphes et à expliquer d'un point de vue théorique leur formation.

Technique expérimentale. — Nous avons utilisé un copolymère biséquencé polystyrène-polybutadiène (PS-PB) préparé par polymérisation anionique sous vide poussé et possédant les caractéristiques suivantes : masse moléculaire en poids (déterminée par G. P. C.) de la séquence polystyrène : 71000; composition en polystyrène 61 % ([3]). Nous avons préparé les gels mésomorphes par dissolution du copolymère dans le toluène qui, nous le montrerons plus loin, est un solvant préférentiel de la séquence polystyrène.

Nous avons étudié les gels mésomorphes ainsi obtenus, tant en fonction de leur concentration que de la température, en utilisant simultanément l'analyse thermique différentielle (« Perkin-Elmer », type DSC 1 B muni de cellules de mesures étanches), et la diffraction des rayons X aux petits angles dans des chambres de diffraction fonctionnant sous vide et utilisant un rayonnement rigoureusement monochromatique (raie K_{α_1} du cuivre).

DÉTERMINATION DES STRUCTURES. — Les diagrammes de diffraction correspondant à toutes les températures et concentrations de la région LL de la figure 1 (nous montrerons plus loin comment on délimite cette région) présentent, dans la région des petits angles de Bragg, trois à cinq raies fines dont les espacements sont caractéristiques d'une structure lamellaire que l'on peut décrire comme l'empilement de feuillets indéfinis, plans, parallèles et équidistants; chaque feuillet élémentaire d'épaisseur d résulte de la superposition de deux couches : l'une d'épaisseur d_B est formée par la séquence insoluble de polybutadiène, l'autre d'épaisseur d_A est formée par la séquence polystyrène en solution dans le toluène.

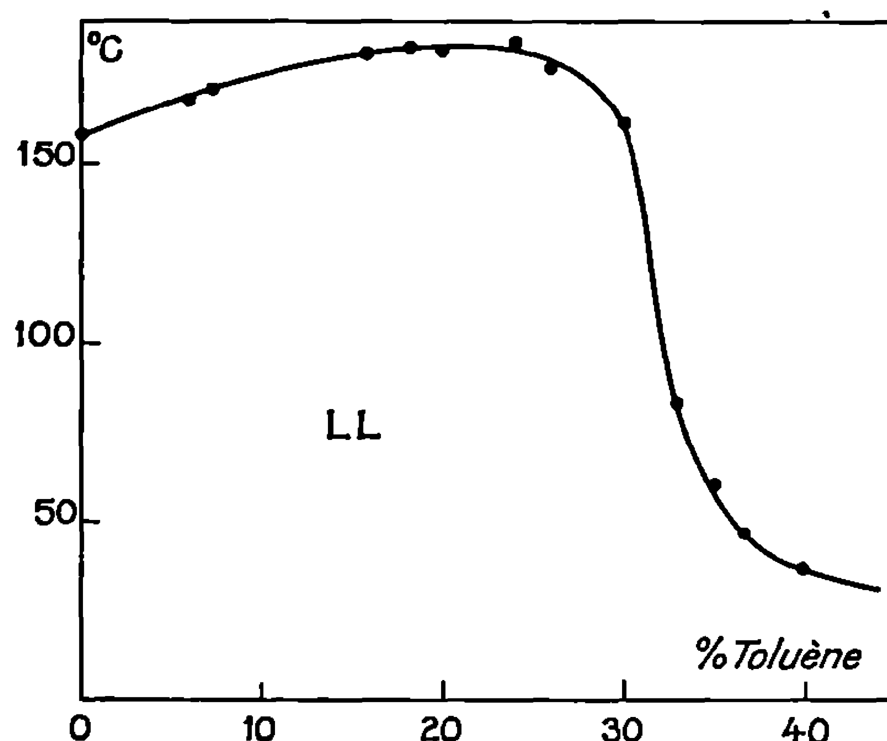


Fig. 1.

DÉLIMITATION DU DOMAINE MÉSOMORPHE. — Le thermogramme, obtenu en chauffant progressivement de — 50 à + 250°C, un gel mésomorphe contenant moins de 45 % de toluène, présente d'abord un signal en forme de marche d'escalier puis un pic exothermique. Le premier a la même forme et a lieu à la même température (+ 1°C) que le signal obtenu lors de la transition vitreuse de la séquence de polybutadiène-1.2 dans le copolymère sec. On peut donc conclure à l'existence d'une transition vitreuse pour la séquence polybutadiène dans les gels mésomorphes, ce qui implique que le toluène ne pénètre pas dans l'épaisseur du feuillet insoluble de polybutadiène, et que ce solvant se trouve uniquement dans le feuillet constitué par la solution de polystyrène. Le pic exothermique a toujours lieu à des températures inférieures à 185°C. Il est analogue au pic que l'on observe dans les systèmes binaires savon-eau lors du passage de la structure « lamellaire lisse » à la solution micellaire. L'étude parallèle effectuée aux rayons X montre que ce pic correspond à la disparition, selon une transition réversible, de la structure lamellaire mésomorphe. L'étude de thermogrammes relatifs à des gels de concentrations variées nous a permis de tracer le diagramme concentration-température représenté dans la figure 1.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PARAMÈTRES DE LA STRUCTURE LAMELLAIRE. — Les figures 2 et 3 illustrent la variation des paramètres géométriques de la structure lamellaire, tant en fonction de la température à concentration constante qu'en fonction de la concentration à température constante.

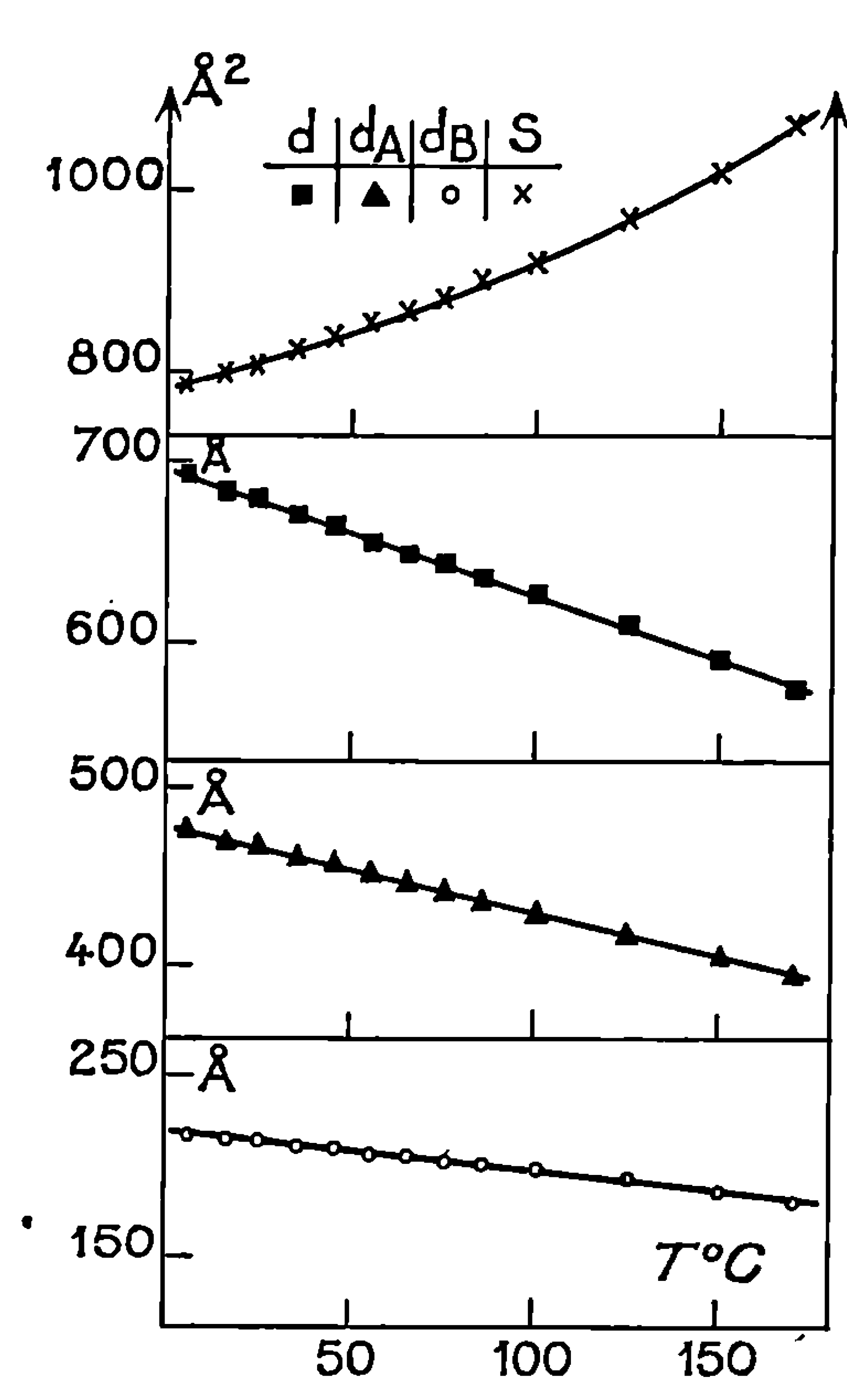


Fig. 2.

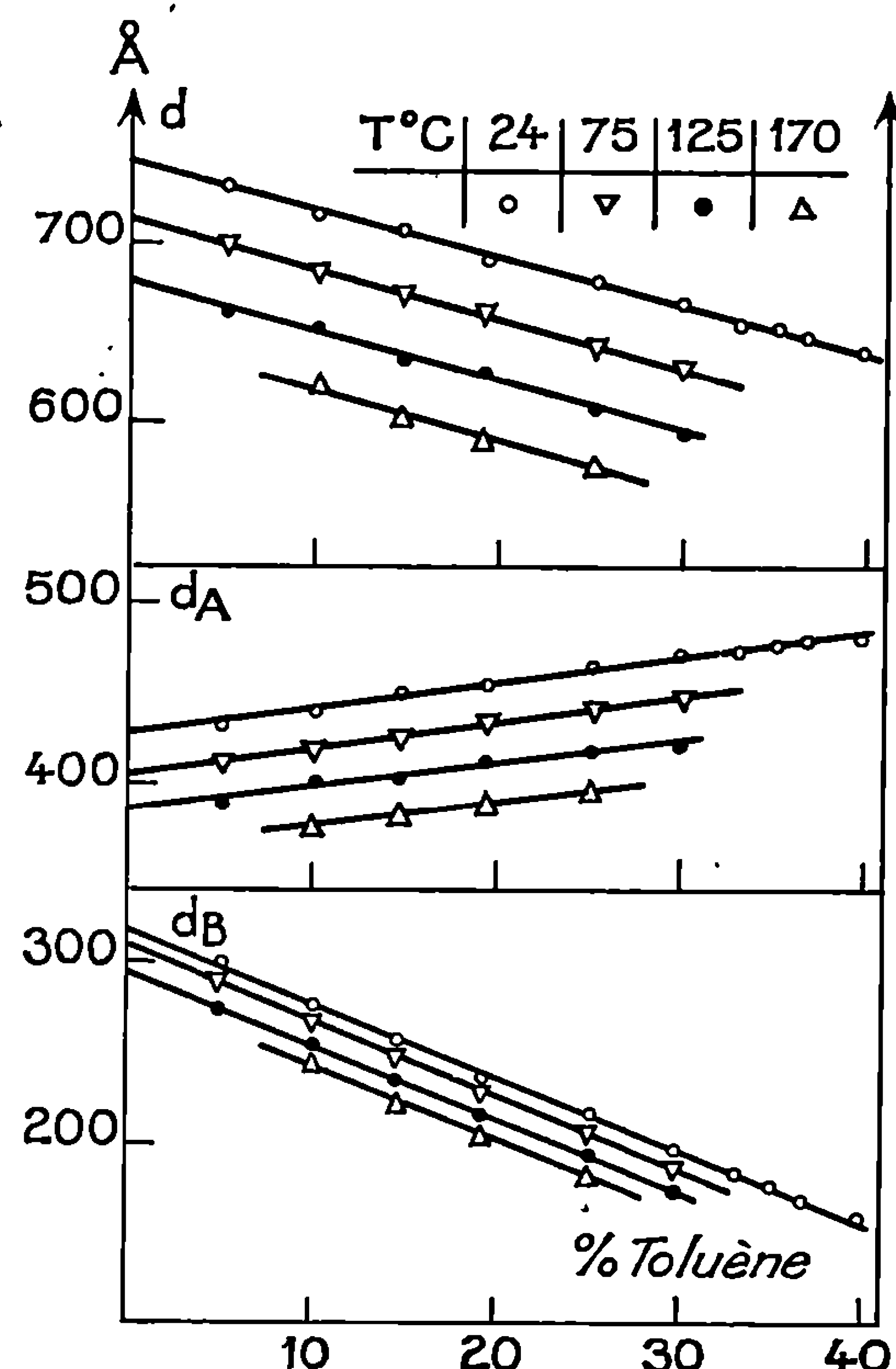


Fig. 3.

L'examen de la figure 2 (relative à une concentration en toluène de 25 %) montre que, pour une concentration donnée, l'épaisseur totale d des feuillets, l'épaisseur d_B de la couche insoluble de polybutadiène et l'épaisseur d_A de la couche de polystyrène en solution dans le toluène, décroissent toutes trois linéairement lorsque la température augmente. Au contraire, la surface moyenne S dont dispose une chaîne macromoléculaire dans le plan du feuillet croît avec la température.

L'examen de la figure 3 montre que, pour une température donnée (25, 75, 125 ou 170°C), l'évolution avec la concentration des paramètres structuraux dépend très peu de la température.

DISCUSSION. — Il est intéressant de comparer le comportement thermique de copolymères biséquencés à deux séquences amorphes en solution dans un solvant préférentiel d'une des séquences au comportement thermique de copolymères biséquencés à une séquence amorphe et une séquence cristallisable en solution dans un solvant préférentiel de la séquence amorphe. Pour un copolymère à deux séquences amorphes on observe une seule structure mésomorphe. Pour un copolymère à une séquence amorphe et une séquence cristallisable, on observe deux structures mésomorphes ([3]) dont les domaines respectifs sont séparés par la température de fusion des chaînes cristallisables. D'ailleurs la structure lamellaire (LL) correspondant aux températures supérieures à la température de fusion des chaînes cristallisables est tout à fait analogue à la structure lamellaire rencontrée dans le cas des copolymères à deux séquences amorphes; en particulier les paramètres structuraux varient de la même manière en fonction de la concentration en solvant, dans les deux structures LL.

(*) Séance du 13 avril 1970.

([1]) B. GALLOT, R. MAYER et CH. SADRON, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 42.
([2]) A. DOUY, R. MAYER, J. ROSSI et B. GALLOT, *Second International Liquid Crystal Conference*, Kent, Ohio, août 1968 et *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 7, 1969, p. 103.
([3]) M. GERVAIS et B. GALLOT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 784.

(*Centre de Biophysique moléculaire,
C. N. R. S.,
La Source, 45-Orléans,
Loiret.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du spiropentane.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi**, **Jean-Claude Brosse**, **Jean Brossas** et **Alain Pleurdeau**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spiropentane, isomère de l'isoprène, n'a pas été envisagé comme monomère; bien qu'il ne possède pas de double liaison, son aptitude à polymériser a été mise en évidence : il réagit par ouverture des cycles sous l'action d'acides de Lewis, ou de complexes de trialkylaluminium. Des tentatives ont été faites pour obtenir des polymères linéaires; en fait c'est la cyclopolymérisation qui se fait et donne des structures comparables à celles qui ont été décrites lors de la cyclisation des polyisoprènes-1.4 *cis* et *trans* et du polyisoprène-3.4.

La réactivité des cyclopropanes en présence d'initiateurs a été mise en évidence [(1), (4)]; certains d'entre nous ont étudié la polymérisation de bicyclo-[*n*.1.0] alcanes (5) et de dichlorocyclopropanes (6), dans lesquels les substituants autour du cycle à trois carbones et la pseudo-conjugaison, sont favorables à l'amorçage. Nous abordons ici l'étude d'un monomère qui présente une réactivité cyclopropanique atténuée : en effet, le spiropentane (I) possède une structure plus stable que celle des monocyclopropanes puisque les deux cycles s'équilibrent.

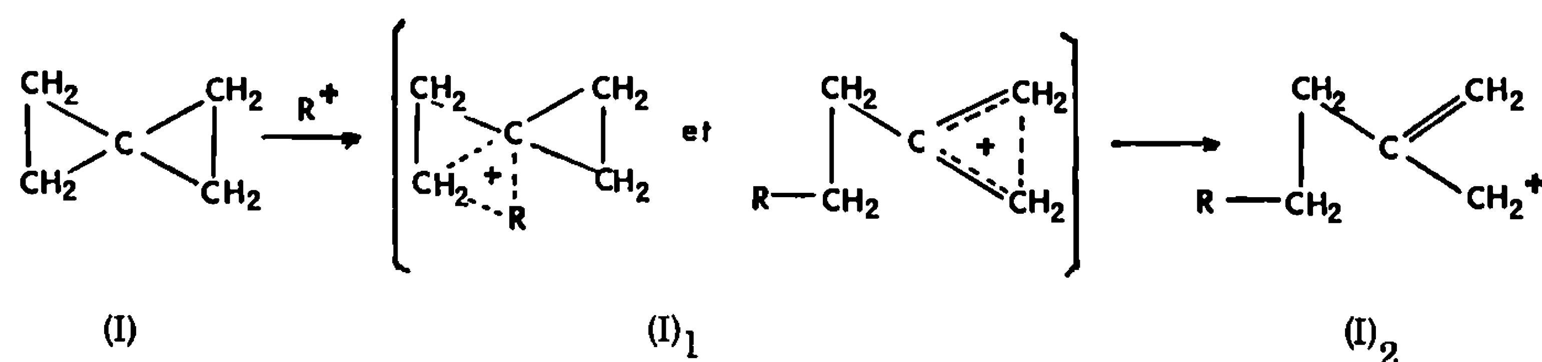
Des travaux sur le spiropentane (7) permettent d'attribuer au carbone central l'hybridation sp^3 et aux autres l'hybridation sp^5, ce qui laisse supposer que l'insaturation est localisée aux extrémités de la molécule; il était normal de penser que ce monomère réagirait difficilement avec certains amorceurs, l'élévation de la température favorisant la réaction dans tous les cas.

La préparation du spiropentane à l'état de pureté est importante puisque d'autres monomères se forment : méthylènecyclobutane, méthyl-2 butène-1, etc., qui sont sensibles à l'amorçage cationique (8). Nous avons traité le tétrabromure de pentaérythrityle par le zinc en milieu alcoolique en présence d'éthylènediamine tétracétate de sodium. Les alcènes sont détruits par le brome en solution dans le dibromoéthane, ce qui laisse le spiropentane pur (Rdt 60 %), pureté contrôlée par un pic à $0{,}72.10^{-6}$ en R. M. N.

Nous avons tenté la polymérisation radicalaire avec l'azobisisobutyronitrile ou le peroxyde de benzoyle, pour des températures de l'ordre de 80°C : ces essais ont été négatifs; toutefois, il n'est pas impossible que les températures utilisées soient insuffisantes pour amorcer le processus. En revanche, nous avons montré que la polymérisation cationique était possible. Les amorceurs suivants cités par ordre de réactivité décroissante : $AlCl_3$, WCl_6, $MoCl_5$, $ZrCl_4$, BF_3Et_2O, $TiCl_4$, $SnCl_4$, donnent des polymères pour lesquels les taux de conversion sont plus élevés dans le

chlorure de méthylène que dans le *n*-hexane. Le facteur température est important : il n'y a pas de réaction au-dessous de 20°C et nous avons travaillé à 80°C et exceptionnellement à 100°C. Nous avons constaté que la quantité d'amorceur nécessaire était très importante et que le rapport *c/m* pouvait atteindre 10 %.

Les polymères obtenus ont une masse moyenne en nombre de l'ordre de 1000 et leurs spectres infrarouges présentent des bandes identiques à celles décrites pour les polyisoprènes-1.4 cyclisés [([10]), ([11])]. Les pics à 2 960, 2 925 et 2 870 cm^{-1} correspondent à des méthylènes cycliques; une faible bande étalée entre 1650 et 1700 cm^{-1}, dont l'intensité varie selon le degré de cyclisation détermine les proportions de doubles liaisons tétrasubstituées cycliques $(II)_2$ et $(II)_3$. Une bande d'absorption entre 1450 et 1465 cm^{-1} est due aux —CH_2— et un pic à 1378 cm^{-1} caractérise les méthyles.



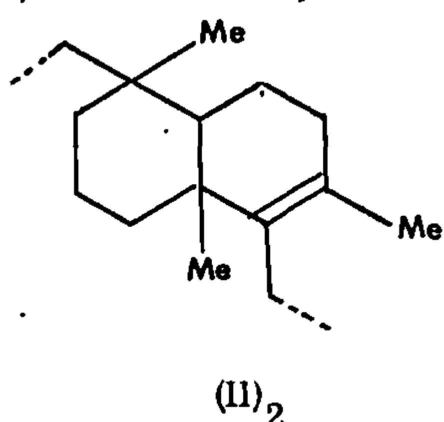
En R. M. N., la cyclisation du polyisoprène-1.4 *cis* à haut poids moléculaire avait été étudié ([12]) : l'existence d'un signal important à $\delta = 0{,}9.10^{-6}$, dû aux hydrogènes des méthyles sur carbone saturé et un massif compris entre $\delta = 1{,}1.10^{-6}$ et $\delta = 1{,}7.10^{-6}$ avec des maximums à $\delta = 1{,}25.10^{-6}$ et $\delta = 1{,}6.10^{-6}$ dus aux protons du cycle et à ceux des méthyles sur double liaison carbone-carbone correspondent aux structures $(II)_2$, $(II)_3$. L'importance relative de ces maximums est fonction du degré de cyclisation : le pic à $\delta = 1{,}6.10^{-6}$ est d'autant moins important que le nombre de cycles est plus élevé.

Nous avons retrouvé sur les cyclopolymères du spiropentane les caractéristiques précitées.

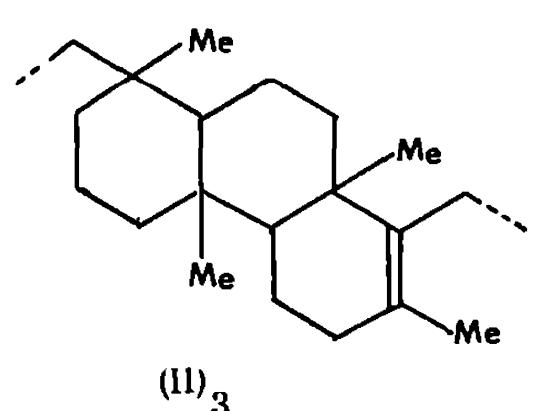
Nous avançons un mécanisme faisant intervenir la formation d'un complexe $(I)_1$ entre l'amorceur cationique et l'hydrocarbure avec transformation en carbocation $(I)_2$, lequel présente des analogies avec l'ion spiropentylium proposé par Fanta ([13]). [Ce schéma ne tient pas compte de la quantité anormalement élevée d'amorceur nécessaire au déclenchement de la réaction. Des proportions également élevées d'amorceur cationique avaient été observées dans la polymérisation des dérivés monocyclopropaniques ([5]), ([6]).] La structure intermédiaire $(I)_2$ se réarrangerait par cyclisation grâce à la présence d'acide de Lewis et à la température relativement élevée.

Nous avons rapproché ces résultats de ceux obtenus par cyclopolymérisation du méthylènecyclobutane en milieu cationique ([8]). Ce monomère a, en outre, la particularité de conduire à des polymères linéaires sous l'action d'amorceurs complexes du type acétylacétonate-trialkylaluminium; cette méthode appliquée au spiropentane ne donne lieu à aucune réaction dans les conditions précitées.

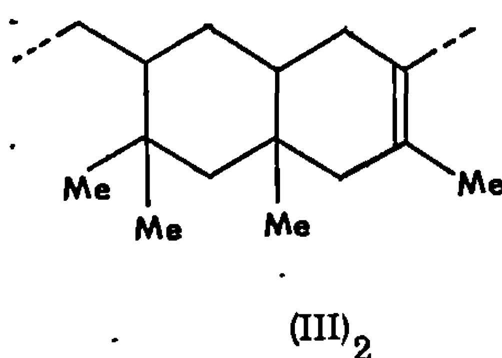
La polymérisation en phase hétérogène par les complexes trialkylaluminium/halogénure métallique a été également étudiée, en utilisant le *n*-hexane comme solvant, pour des températures comprises entre 20 et 100°C — absence de réaction au-dessous de 20°C. Les catalyseurs suivants



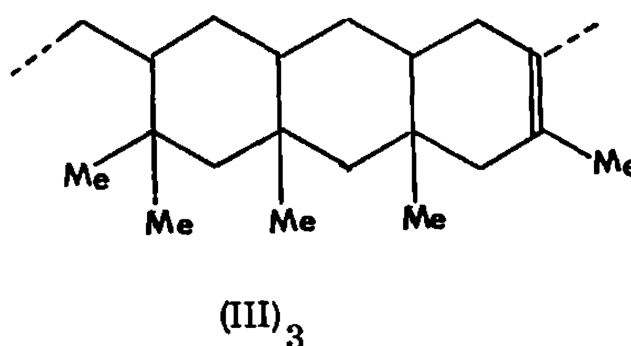
$(II)_2$



$(II)_3$



$(III)_2$



$(III)_3$

ont été utilisés : $TiCl_4/R_3Al$, WCl_6/R_3Al, $SnCl_4/R_3Al$, $VOCl_3/R_3Al$ pour R = Et, *i*-Bu ou Cl. Comme précédemment, les polymères obtenus sont solubles dans les solvants organiques hydrocarbonés et halogénés, sauf dans le cas des réactions avec le couple $SnCl_4/R_3Al$ qui donne des produits insolubles et des taux de conversion voisins de 70 %. Les masses moléculaires moyennes ont été déterminées par osmométrie; elles varient de 1000 à 5000 selon la nature, la quantité de catalyseur et la température. L'étude structurale confirme la cyclopolymérisation : en infrarouge, il apparaît des bandes à 2960, 2925 et 2870 cm^{-1}, comme dans le cas des polymères obtenus par action des acides de Lewis. La différence entre le cas présent et le précédent, réside dans l'existence d'un épaulement plus ou moins important sur la bande des méthyles entre 1360 et 1370 cm^{-1} (le pic principal étant à 1380 cm^{-1}). Ce dédoublement de bandes correspond à la présence de groupements gem diméthylés dont le nombre varie en fonction inverse du nombre de cycles accolés consécutifs : structure $(III)_2$, $(III)_3$, etc. La R. M. N. ne permet pas de différencier les cyclo-

polyisoprène-1.4 des -3.4 car les signaux obtenus sont identiques dans les deux cas.

En résumé, la polymérisation cationique donne des polymères du type $(II)_2$, $(II)_3$, etc. et les complexes de Ziegler-Natta conduisent principalement à des séquences telles que $(III)_2$, $(III)_3$, etc. Cette étude apporte des données supplémentaires à propos des réactions de cyclisation des polyisoprènes à haut poids moléculaire et permet de mieux caractériser les structures obtenues par comparaison avec celles résultant de la cyclisation de molécules polyisopréniques modèles à 2, 3 ou 4 unités monomères ([14]). Nous avons trouvé dans les deux cas les mêmes caractéristiques structurales.

Enfin, tout permet de penser que l'obtention de polymères linéaires à partir du spiropentane est pratiquement exclue par suite de l'insuffisance de réactivité de ce monomère vis-à-vis des amorceurs susceptibles de déclencher une telle polymérisation.

(*) Séance du 13 avril 1970.

([1]) C. F. A. TIPPER et D. A. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1352.
([2]) A. D. KETLEY, *J. Polym. Sc.*, B, 1, 1963, p. 313.
([3]) W. NAEGELE et H. HAUBENSTOCK, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4283.
([4]) M. YANAGITA, A. YAMADO et M. SUZUKI, *Rika Gaku Kenkyusho Hokoku*, 37, 1967, p. 429.
([5]) C. PINAZZI, J.-C. BROSSE, J. BROSSAS et A. PLEURDEAU, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 443.
([6]) C. PINAZZI, A. PLEURDEAU et J.-C. BROSSE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1032 et 1136; 270, série C, 1970, p. 401.
([7]) M. RANDIC et Z. MAKSIC, *Theoret. Chim. Acta*, 3, 1965, p. 59.
([8]) C. PINAZZI et J. BROSSAS, *Die Makro. Chem.*, 122, 1969, p. 105.
([9]) M. E. APPLEQUIST, G. F. FANTA et D. W. HENRICKSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2368.
([10]) N. G. GAYLORD, I. KOSSLER, M. STOLKA et J. VODEHNAL, *J. Polym. Sc.*, A, 2, 1964, p. 3969.
([11]) M. STOLKA, J. VODEHNAL et I. KOSSLER, *J. Polym. Sc.*, A, 2, 1964, p. 3987.
([12]) M. A. GOLUB et J. HELLER, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 937.
([13]) G. F. FANTA, *Thèse*, University of Illinois, U. S. A., 1960.
([14]) C. PINAZZI et D. REYX, Travaux non publiés.

(Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire,
Collège Scientifique Universitaire,
route de Laval,
72-Le *Mans, Sarthe.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la pression d'oxygène sur le comportement du système* Cr_2O_3-La_2O_3. Note (*) de MM. **René Berjoan, Jean-Pierre Coutures** et **Marc Foëx**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les produits à base d'oxyde de chrome III et d'oxyde de lanthane absorbent à l'état liquide une quantité notable d'oxygène qui est restituée en majeure partie au cours de la solidification. On va examiner dans ce qui suit l'influence de ce phénomène sur l'allure des courbes de solidification observée lors de l'analyse thermique.

Comme Foëx ([1]) et Tresvjatskiy ([2]) l'ont établi, l'oxyde de chrome donne, avec le sesquioxyde de lanthane, un composé défini, à fusion congruente, de formule $LaCrO_3$ et deux eutectiques formés par ce composé avec l'oxyde de chrome d'une part et avec l'oxyde de lanthane de l'autre.

Nous avons plus spécialement examiné, d'une part l'influence de la pression d'oxygène sur l'allure du liquidus du système La_2O_3-Cr_2O_3 et, d'autre part, la dissolution d'oxygène au niveau de l'eutectique riche en oxyde de lanthane, ainsi que le « rochage » qui accompagne la solidification. L'appareillage utilisé pour établir le diagramme de solidification, préalablement mis au point au laboratoire ([3]), comporte un dispositif d'analyse thermique en atmosphère contrôlée associé à un four solaire de 2 kW permettant de traiter les produits à haute température sous différentes atmosphères. Dans le cas d'un produit traité sous argon (*fig.* 1, courbe A), dont la composition s'écarte peu de la stœchiométrie, on note la présence d'un palier situé vers 2 510°C, ce composé présente un important phénomène de surfusion. Par contre, le produit fondu à l'air libre s'écarte de la stœchiométrie par excès d'oxygène et donne, au cours du refroidissement, une courbe B (*fig.* 1) présentant une certaine pente, ceci semble indiquer une évolution continue de la composition au cours du refroidissement. Le phénomène est beaucoup plus marqué pour le chromite fondu sous oxygène (*fig.* 1, courbe C) dont la température de solidification (2 380°C) est beaucoup moins élevée. La présence d'oxygène abaisse donc notablement la température de solidification du chromite de lanthane.

On note sur les courbes B et C (*fig.* 1) des accidents très nets en fin de solidification. Ces perturbations correspondent à la libération de l'oxygène dissous à l'état liquide. De plus, en présence d'oxygène, il n'y a plus de phénomène de surfusion. Il est donc vraisemblable que l'oxygène dissous soit générateur de germes favorisant la cristallisation lors du refroidissement et évitant ainsi les effets de surfusion.

Les liquidus du système La_2O_3-Cr_2O_3 obtenus dans l'argon (A), dans l'air (B) et dans l'oxygène (C) sont portés sur la figure 2. De manière générale, tous les points de solidification se trouvent abaissés en présence d'oxygène. Ce phénomène est plus marqué pour les mélanges riches en

chromite de lanthane, surtout au voisinage de l'eutectique chromite de lanthane-oxyde de lanthane. Afin d'évaluer la quantité d'oxygène dissous dans certains de ces mélanges d'oxydes à l'état liquide, nous avons fait des mesures de thermomanométrie. On a plus particulièrement étudié le phénomène de rochage au moment de la solidification. L'appareillage utilisé, préalablement mis au point au laboratoire ([4]) comporte un dispositif de thermomanométrie associé à un four solaire de 2 kW permettant

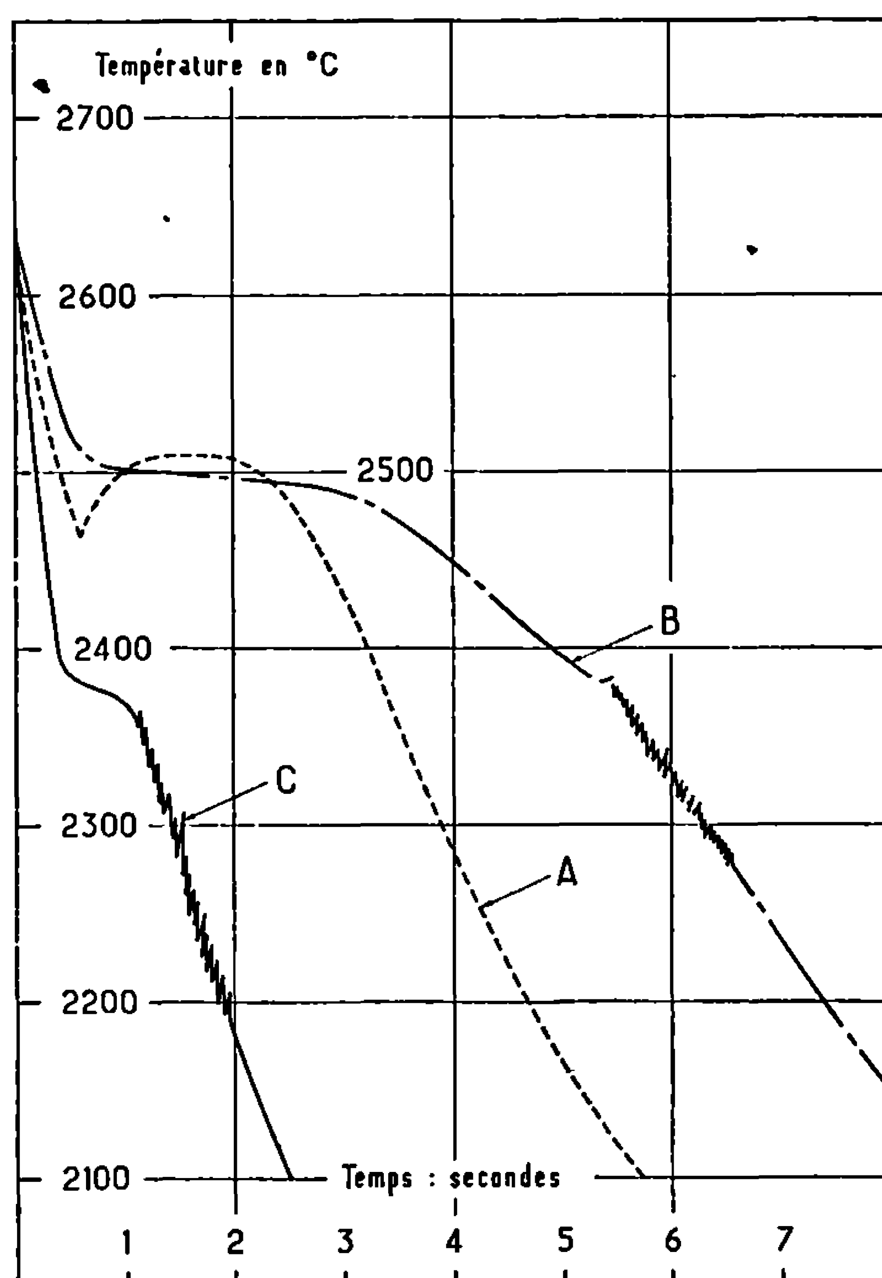


Fig. 1. — Courbes de solidification du chromite de lanthane traité dans l'argon A, dans l'air B et dans l'oxygène C.

de mesurer les variations de pression à l'intérieur d'une enceinte étanche dans laquelle est fondu le produit étudié. On suit l'évolution de la pression du gaz à l'intérieur de l'enceinte au cours du refroidissement du produit fondu (*fig.* 3). Après fusion sous argon ou sous azote, on note une chute lente et régulière de la pression dans l'enceinte, due au refroidissement lent du gaz (*fig.* 3, courbe B). Il n'apparaît pas de phénomène de rochage, l'argon et l'azote ne semblant pas être dissous en quantité notable dans les produits étudiés. Par contre, après fusion dans l'air ou dans l'oxygène, lors du refroidissement, la courbe A de la figure 3 montre que la pression s'abaisse tout d'abord puis se stabilise au début de la solidification et augmente enfin brusquement par suite de la libération d'une grande partie de l'oxygène dissous par le produit à l'état liquide. On a pu

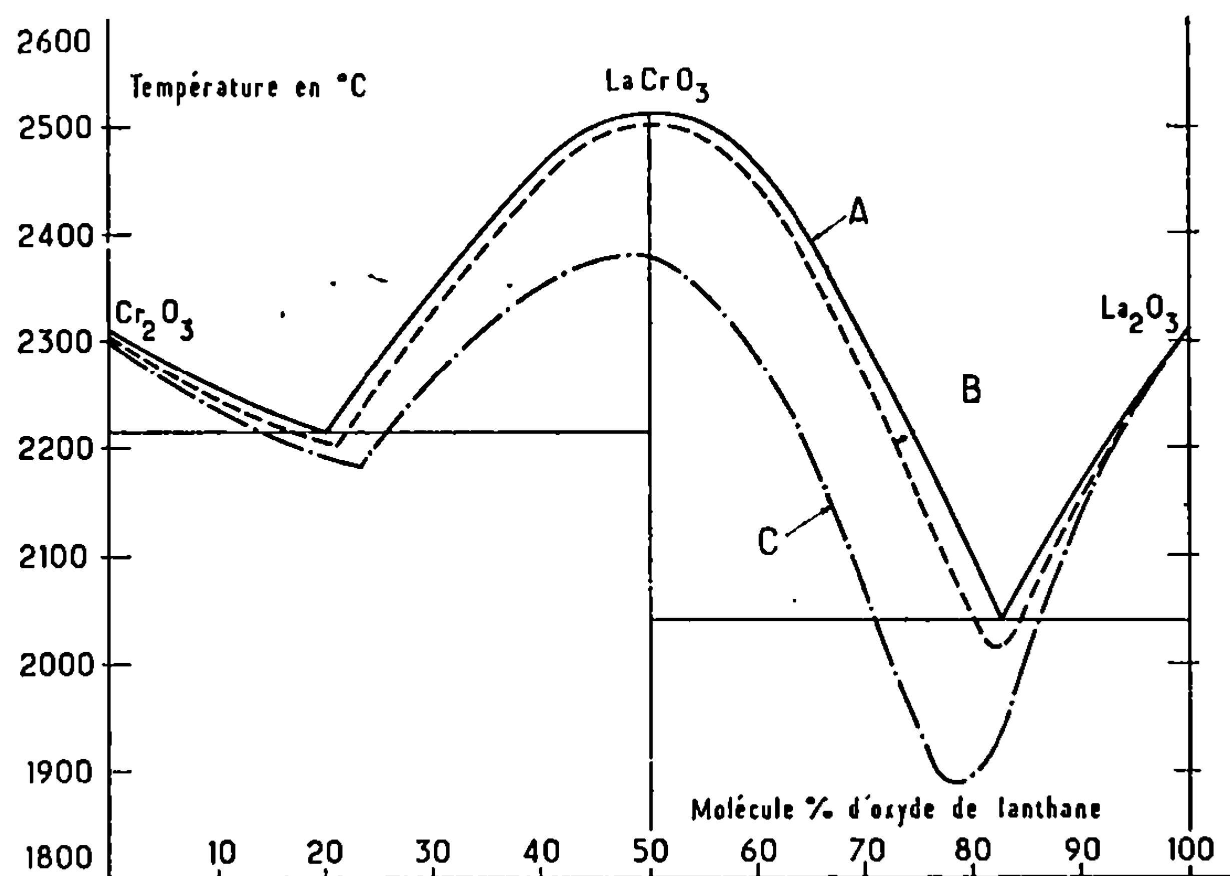


Fig. 2. — Diagramme de solidification du système La_2O_3-Cr_2O_3 traité dans l'argon A, dans l'air B et dans l'oxygène C.

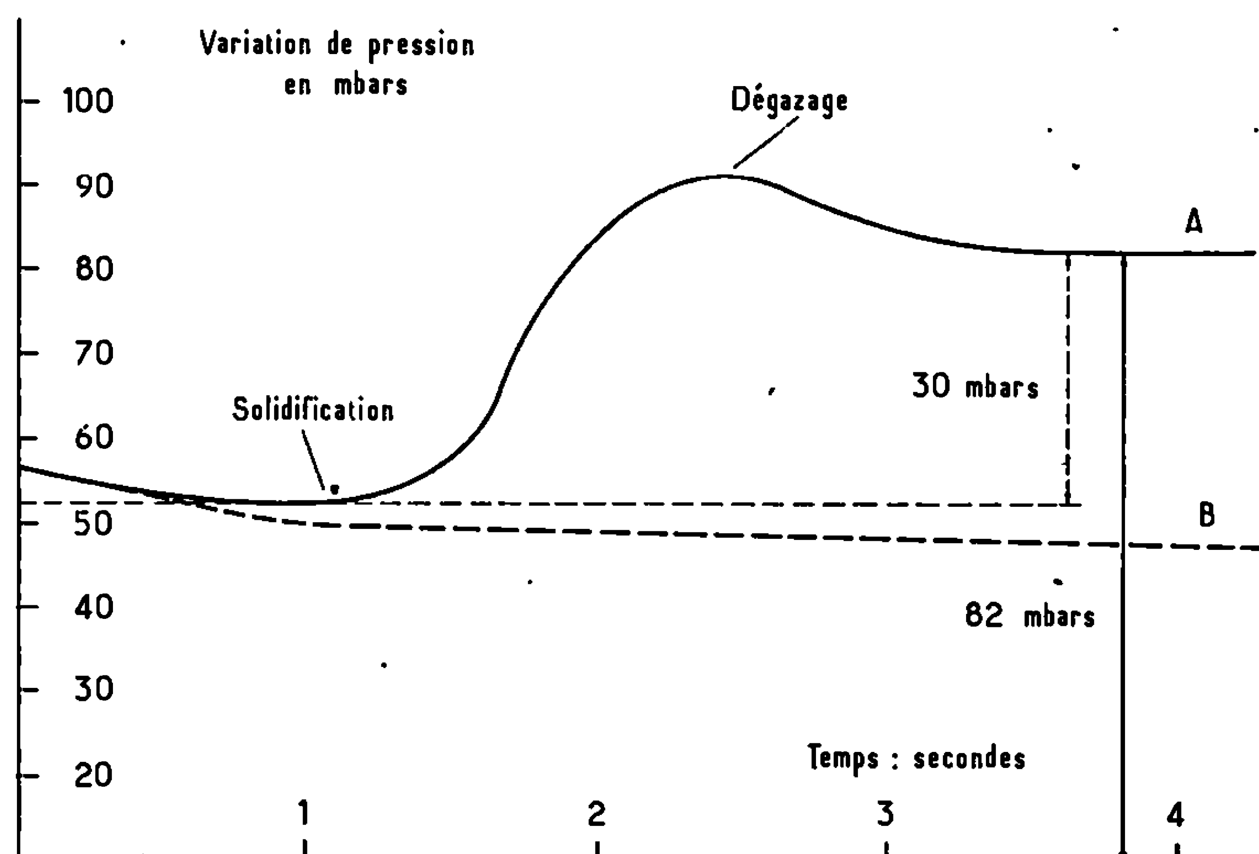


Fig. 3. — Variation de la pression dans une enceinte de 100 cm³ au cours du refroidissement de 0,2940 g d'un produit de composition correspondant à l'eutectique chromite de lanthane-oxyde de lanthane; température de départ : 2100°C; vitesse de refroidissement : 30°/s.

A. Fusion sous oxygène : Pression départ, 830 mbars.
B. Fusion sous argon : Pression départ, 830 mbars.

évaluer le nombre d'atomes-grammes d'oxygène libérés (ΔnO) par mole de chromite de lanthane fondue pour des produits de diverses compositions. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Moles % La_2O_3.	Moles % Cr_2O_3.	ΔnO.	Moles % La_2O_3.	Moles % Cr_2O_3.	ΔnO.
78.........	22	0,575	84.........	16	0,612
80.........	20	0,596	86.........	14	0,540
82.........	18	0,614	90.........	10	0,321

On constate que les plus grandes quantités d'oxygène sont libérées au moment de la solidification par les mélanges les plus riches en chromite de lanthane et par ceux dont la composition est la plus proche de l'eutectique $LaCrO_3$-La_2O_3. Ceci est en bon accord avec l'analyse thermique.

La dissolution de l'oxygène par les mélanges d'oxyde de chrome et d'oxyde de lanthane fondus est due vraisemblablement à la formation de chromate de lanthane suivant la réaction



$$6\,LaCrO_3 + 9/2\,O_2 \rightarrow 2\,La_2(CrO_4)_3 + La_2O_3.$$

En effet, nous avons pu mettre en évidence la présence d'ions chromate CrO_4^{2-} dans les produits ayant été fondus dans l'air ou dans l'oxygène, par spectroscopie de réflexion diffuse et par réaction en milieu acide avec la *s*-diphénylcarbazide. Les produits fondus sous argon ne contiennent pas de chromate.

En conclusion, on note que l'absorption d'oxygène par le chromite de lanthane liquide est susceptible de jouer un rôle important dans l'étude des systèmes à base de cet oxyde.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) M. Foëx, *Thermal Imaging Techniques*, Plenum Press, New York, 1964, p. 141.

(2) S. G. Tresvjatskiy, L. M. Lopato, V. N. Pavlicov et A. V. Shevchenco, *Rev. internat. Hautes Températures et Réfractaires*, 5, 1968, p. 45.

(3) J. P. Coutures et M. Foëx, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1577.

(4) M. Foëx et J. P. Coutures, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 796.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires*
du Centre National
de la Recherche Scientifique,
B. P. nº 5, 66-*Odeillo*,
Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés d'un nitrure ternaire de lithium et de strontium. Réaction de ce composé de formule* Li SrN *avec l'oxyde de lithium* Li_2O. Note (*) de MM. **Jean-François Brice, Jean-Pierre Motte** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système lithium-strontium-azote nous a conduits à la mise en évidence d'un nouveau composé de formule LiSrN. Ce nitrure ternaire a été préparé, soit par action du nitrure de strontium sur le nitrure de lithium ou sur le lithium métal sous atmosphère d'azote, soit par nitruration directe sous azote de l'alliage métallique lithium-strontium.

LiSrN se présente comme un nitrure ternaire, à caractère ionique, réagissant avec Li_2O pour donner à 620°C une phase oxynitrure de composition voisine de (LiSrN, 0,2 Li_2O), présentant une structure cubique.

Jusqu'à ce jour, plusieurs nitrures ternaires contenant du strontium ont été décrits dans la bibliographie. Ils résultent de l'étude des systèmes strontium-rhénium-azote par Patterson et Ward ([1]) et strontium-silicium-azote par Gaude et Lang ([2]). Pour notre part, nous avons entrepris cette étude dans le but de compléter la série des nitrures ternaires associant le lithium à un métal alcalino-terreux, étant donné qu'ont été déjà mis en évidence : LiMgN préparé par Juza ([3]), LiCaN et LiBeN étudiés dans notre laboratoire [([4]), ([5])].

En ce qui concerne les produits de départ, le nitrure de strontium a été préparé par chauffage à 750-850°C du strontium métal dans une nacelle en molybdène sous atmosphère d'azote. Il se présente comme un composé de couleur noire, facilement hydrolysable et nitruré à 96 %. Quant au nitrure de lithium, il a été obtenu selon la méthode habituelle : action directe de l'azote sur le métal à 170°C pendant quelques jours.

LiSrN a été obtenu de différentes manières, mais dans tous les cas les manipulations ont été faites sous atmosphère d'azote pur, sec et désoxygéné, provenant de la décomposition de l'azoture de sodium NaN_3.

— Dans un premier temps, LiSrN a été préparé à partir d'un mélange intime des deux nitrures binaires Sr_3N_2 et Li_3N. L'analyse radiocristallographique nous a permis de situer le seuil de la réaction à 500°C environ, et révélé l'apparition d'une nouvelle phase dans le produit final. A 600°C, la réaction est rapide et totale en 5 h. Pour un mélange dont le rapport x = rapport atomique Li/Sr est compris entre 1 et 1,4, la nouvelle phase est seule présente sur le cliché, l'excès de nitrure de lithium se vaporisant et attaquant la paroi en silice du réacteur. Pour des valeurs de x n'appartenant pas à cet intervalle, on retrouve un excès de l'un ou l'autre des deux nitrures binaires de départ.

— La même phase a été mise en évidence par réaction de Sr_3N_2 sur le lithium métal à 600°C sous azote pur.

— LiSrN a aussi été préparé par nitruration directe d'un alliage métallique lithium-strontium obtenu sous atmosphère d'argon à 750°C. Pour

un alliage correspondant à $x = 1$, le seuil de nitruration se situe à 160°C. Après une première nitruration à 180-200°C pendant quelques heures, la température est portée à 600°C, où un chauffage d'une dizaine d'heures conduit à la formation de LiSrN.

La formule de ce composé a été vérifiée par dosage des éléments. L'azote déterminé par la méthode habituelle de Kjeldhal se retrouve quantitativement sous forme ammoniacale après hydrolyse, ce qui confirme le caractère essentiellement ionique de LiSrN, qui appartient donc bien à la même série de nitrures que LiMgN, LiCaN et LiBeN. Le strontium et le lithium ont été dosés par spectrophotométrie de flamme. Notons que pour la détermination du strontium, nous avons utilisé la 8-hydroxy-quinoléine ou « oxine » comme exaltateur organique (6), ce qui a pour effet de renforcer les intensités d'émission et de limiter l'interaction des autres ions.

Le composé ternaire LiSrN est noir. L'étude radiocristallographique établit qu'il s'agit, tout comme dans le cas de LiCaN et de LiBeN, d'une structure à faible symétrie. Le spectre obtenu par enregistrement photographique (K_α, Co) en chambre Seeman-Bohlin a pu être indexé dans le système tétragonal avec les paramètres suivants : $a = 11{,}08$ Å ; $c = 13{,}40$ Å. Sa densité mesurée après dégazage sous vide est de $2{,}66 \pm 0{,}05$ g/cm³, ce qui correspond avec l'indexation précédente à 24 motifs dans la maille élémentaire pour une densité théorique de 2,63 g/cm³.

N°	d_{mes} (Å).	I.	h k l.	d_{calc} (Å).
1	6,765	F	1 1 1	6,764
2	3,929	FF	2 2 0	3,917
3	3,78	F	2 2 1	3,76
4	3,506	m	3 1 0	3,504
5	3,114	F	3 1 2	3,105
6	2,771	F	4 0 0	2,770
7	2,707	m	4 0 1	2,712
8	2,643	m	4 1 1	2,635
9	2,618	FF	3 3 0	2,612
10	2,356	f	4 0 3	2,354
11	2,308	m	4 1 3	2,303
12	2,244	f	3 3 3	2,254
13	2,177	FF	5 1 0	2,173
14	2,060	f	3 3 4	2,060
15	1,957	m	4 4 0	1,958

Dans le cadre de l'étude des propriétés de LiSrN, nous avons envisagé la réaction de ce nitrure ternaire avec l'oxyde de lithium Li_2O, une phase oxynitrure ayant été mise en évidence lors de manipulations sous atmosphère d'azote impur contenant un peu d'oxygène. Notons que Juza et coll. signalent une solubilité de ce dernier dans les nitrures ternaires de formule Li_5MeN_4 et Li_9MeN_5 [(7), (8), (9)], et que Motte dans ses travaux rend compte d'une miscibilité un peu plus particulière de ce même oxyde dans le nitrure ternaire de lithium et de fer Li_3FeN_2 (10).

Li_2O réagit avec LiSrN, sous atmosphère d'azote, pour conduire à la formation d'un oxynitrure de lithium et de strontium de formule LiSrN, y Li_2O. Ce résultat est établi en vérifiant que le rapport atomique Sr/N après dissolution de Li_2O est toujours égal à 1.

Cette réaction entre Li_2O et le nitrure ternaire entraîne une simplification de structure, l'analyse radiocristallographique révélant qu'à la phase oxynitrure correspond une structure cubique dont le paramètre est fonction inverse de la quantité d'oxyde dissoute, donc de la température de réaction. Une étude à 620°C conduit, en présence d'un léger excès de Li_2O, à la phase oxynitrure, de couleur jaune orange, de propriétés semblables à celles du nitrure correspondant, et dont la composition, déterminée par analyse radiocristallographique, correspond approximativement à la formule dualistique (LiSrN, 0,2 Li_2O).

Un enregistrement photographique sur montage Seeman-Bohlin (K_α, Co) donne un spectre de diffraction indexable dans le système cubique avec le paramètre 5,475 Å.

N°	d_{mes} (Å).	I.	*h k l.*	d_{calc} (Å).
1	3,17	FF	1 1 1	3,161
2	2,742	FF	2 0 0	2,7375
3	1,936	F	2 2 0	1,936
4	1,651	F	3 1 1	1,6508
5	1,581	m	2 2 2	1,581

Il apparaît donc que le fait d'ajouter de l'oxyde de lithium à Li SrN conduit à une phase oxynitrure, de composition variable avec la température de réaction, qui, au point de vue structural, est indexable dans le même système que LiMgN, seul nitrure ternaire cubique connu dans cette série.

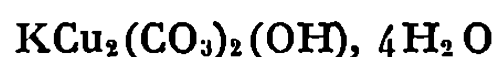
(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) F. K. PATTERSON et R. WARD, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1312.
(2) J. GAUDE et J. LANG, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1785.
(3) R. JUZA et F. HUND, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 257, 1948, p. 1.
(4) J. AUBRY, M. FROMONT et R. STREIFF, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1785.
(5) J. F. BRICE, J. P. MOTTE et R. STREIFF, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 910.
(6) Mme DEBRAS-GUÉDON et I. VOINOVITCH, *Chimie analytique*, 43, 1961, p. 267.
(7) R. JUZA, H. H. WEBER et E. MEYER-SIMON, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 273, 1953, p. 48.
(8) R. JUZA, W. UPHOFF et W. GIEREN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 292, 1957, p. 71.
(9) R. JUZA et J. HAUG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 309, 1961, p. 276.
(10) J. P. MOTTE, *Thèse de Doctorat d'État*, n° d'enregistrement C. N. R. S. : A. O. 3786.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide,
Service de Chimie minérale,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'un complexe hydroxo carbonato cuprate II.* Note (*) de Mlle ACHOURA LAÏDOUDI et M. RAMDANE OUAHÈS, présentée par M. Georges Champetier.

Dans l'étude des complexes carbonato de cuivre II que nous avons entreprise ([1]), la recherche d'un sel de potassium analogue à $Na_2Cu(CO_3)_2$, $3H_2O$ ([2]), nous a conduits à un composé nouveau de formule :



$$KCu_2(CO_3)_2(OH), 4H_2O$$

obtenu de deux façons différentes.

Une première méthode de préparation consiste à faire agir le sulfate de cuivre sur l'hydrogénocarbonate de potassium. Cette méthode est celle utilisée par M. Gröger ([4]) pour obtenir un sel dont il donne la formule : $8CuO$, $2K_2CO_3$, $7CO_2$, $17H_2O$. Elle a été reprise par différents auteurs et en particulier par E. Poulenc-Ferrand ([3]) qui obtient le « sel » : $9CuO$, $2K_2CO_3$, $8CO_2$, $18H_2O$. Le produit que nous avons préparé est très pur (monocristaux). Nous avons analysé le potassium, le cuivre, le gaz carbonique et l'eau, et nous avons obtenu des résultats reproductibles qui nous ont permis de déterminer sans équivoque la formule que nous proposons. L'incompatibilité des résultats de M. Gröger et de E. Poulenc-Ferrand, entre eux et avec le nôtre, provient vraisemblablement du fait que ces auteurs ont utilisé la dessiccation comme méthode d'analyse. En effet, dans la décomposition par chauffage le cuivre est obtenu à l'état de CuO, de Cu_2O, ou du mélange des deux solides, selon la température atteinte; nous avons observé ce comportement par analyse thermogravimétrique.

Dans le second mode de préparation du produit, on remplace le sulfate de cuivre par l'acétate de cuivre. Les deux méthodes conduisent à un solide très pur formé d'aiguilles allongées monocristallines.

L'étude radiocristallographique sur chambre de Weissenberg a permis de déduire que le produit cristallise dans le système hexagonal. Les paramètres de la maille ($a = 10{,}68$ Å et $c = 9{,}68$ Å) ont été déterminés. Nous avons de la sorte indexé le diagramme des poudres.

L'étude par spectroscopie infrarouge entre 4000 et 300 cm^{-1} met en évidence :

a. Un pic aigu à 3470 cm^{-1} qui se superpose à l'importante bande de H_2O et qui est attribuable à l'ion hydroxyle;

b. Les bandes du groupement carbonato :

ν_1 :	1085 cm^{-1}
ν_2 :	880 »
	825 »
ν_3 :	1360 »
	1460 »
ν_4 :	745 »
	710 »

qui prouvent que CO_3 est à l'état de coordinat [(5), (6)]. De plus, étant donné les valeurs des nombres d'ondes de la vibration ν_3 (7), le groupement carbonato n'est pas un chélate.

c. Les bandes situées à 400, 355 et 340 cm^{-1} attribuables aux vibrations des liaisons entre le métal central (Cu) et les oxygènes des coordinats.

Il est encore prématuré d'envisager une structure pour cette substance. Mais les premiers résultats de notre étude nous suggèrent quelques hypothèses. Il est vraisemblable, en premier lieu, que l'hydroxyle OH soit lié aux deux atomes de cuivre (groupe de liaison). Par ailleurs, le groupement CO_3 est, soit monocoordiné, soit groupe de liaison. Les molécules d'eau sont probablement, toutes les quatre, coordinées, étant donné leur comportement équivalent pendant la déshydratation observée par thermogravimétrie.

Nous nous efforcerons dans un très proche avenir d'apporter des éléments supplémentaires en vue de la détermination de la structure de ce composé.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) R. Ouahès et A. Laïdoudi, à paraître.
(2) M. Gröger, *Z. anorg. allgem. chem.*, 24, 1900, p. 127.
(3) E. Poulenc-Ferrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 51, 1932, p. 883.
(4) M. Gröger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 34, 1901, p. 429.
(5) R. Ouahès et H. Suquet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1325.
(6) R. Ouahès, *Thèse*, Alger, 1970.
(7) K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka et M. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 18, 1957, p. 4907.

*(Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
Alger, Algérie.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effets de solvants induits par la pyridine sur les spectres R.M.N. d'alcools α-cyclopropaniques et α-oxiraniques* (1). Note (*) de MM. **Jean-Louis Pierre, Robert Perraud** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'effet de solvant induit par la pyridine sur les spectres R. M. N. d'alcools α-cyclopropaniques et α-oxiraniques est étudié. Des remarques en sont tirées quant à la stéréochimie de ces composés.

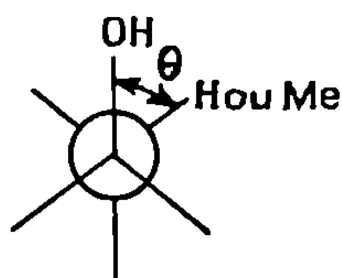
Ce travail complète une étude conformationnelle par R.M.N., d'alcools α-cyclopropaniques (3) et α-oxiraniques (4), faite à partir des constantes de couplage. L'effet de la pyridine sur les glissements chimiques, permet, en effet, entre autres possibilités, d'aborder ce point sous un angle différent.

L'« effet pyridine » a été employé de manière rationnelle par quelques auteurs [(5), (6)], mais c'est essentiellement Demarco [(7), (8)] qui en a fait un véritable moyen d'études stéréochimiques. A partir de nombreux composés modèles rigides, il a établi les règles empiriques suivantes (qu'il a utilisées pour l'étude conformationnelle d'alcools non rigides).

Effet 1-3 *diaxial :* Un proton ou un méthyle, en relation 1-3 diaxiale avec un hydroxyle subit un « effet pyridine » [$\Delta_\pi^{10^{-6}} = \delta(CCl_4) - \delta(\text{pyridine})$] de $-0{,}2$ à $-0{,}4.10^{-6}$.

Effet gem : Un proton ou un méthyle géminé avec un hydroxyle subit un « effet pyridine » de $-0{,}15$ à $-0{,}25.10^{-6}$.

Effet vicinal : Cet effet dépend de l'angle dièdre θ indiqué sur la figure suivante :



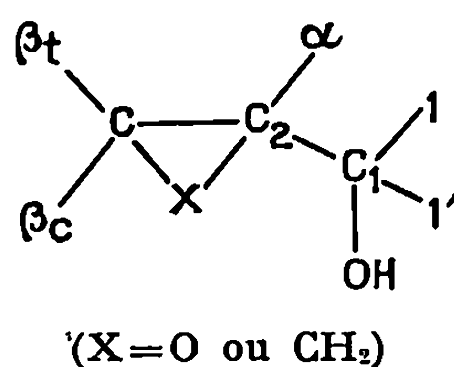
$\theta = 180°$, $\Delta_\pi = -0{,}03.10^{-6}$; $\theta = 160°$, $\Delta_\pi = -0{,}05.10^{-6}$;
$\theta = 85°$, $\Delta_\pi = -0{,}13.10^{-6}$; $\theta = 60°$, $\Delta_\pi = -0{,}20$ à $-0{,}27.10^{-6}$.

Résultats. — L'ensemble de nos résultats est regroupé dans le tableau I.

Discussion :

Effet gem. — Pour tous les termes considérés, cet effet varie de $-0{,}15$ à $-0{,}33.10^{-6}$, sensiblement analogue à celui qu'avaient observé Demarco et coll. pour d'autres alcools.

Cet effet de déblindage par la pyridine n'est utilisable que pour simplifier éventuellement l'analyse des spectres de composés hydroxylés.



(X=O ou CH_2)

TABLEAU I.

Effets pyridine $[\Delta_{\pi}^{10^{-6}} = \delta(CCl_4)\text{-}\delta(\text{pyridine})]$.

N°	Alcool.	Effet gem ($H_{1,1'}$ ou $Me_{1,1'}$).	Effet vicinal (H_α ou Me_α).	Effet 1-3.
C_1...	CH_2OH	—0,30	—0,16 ± 0,02	(*)
C_2...	Me, CH_2OH	—0,33	—0,18 ± 0,02	+0,05 ($Me_{\beta t}$)
C_3...	Me, CH_2OH	—0,30 (**)	—0,10 ± 0,02	—0,04 ($Me_{\beta c}$)
C_4...	Me, CH_2OH	—0,30	—0,16 (Me_α)	—0,18 ($H_{\beta c}$) et —0,08 ($H_{\beta t}$)
C_5...	CHOH, Me	—0,34 (H_1) et —0,19 (Me_1)	—0,16 ± 0,02	(*)
C_6...	Me, Me, OH	—0,21	—0,14 ± 0,02	(*)
O_1...	O, CH_2OH	—0,18 (**)	—0,20	(*)
O_2...	Me, O, CH_2OH	—0,18 (**)	—0,17	+0,07 ($Me_{\beta t}$) et —0,15 ($H_{\beta t}$)
O_3...	Me, O, CH_2OH	—0,26 (Me_α)	—0,12	—0,12 ($H_{\beta c}$) et —0,06 ($H_{\beta t}$)
O_4...	Me, O, Me, OH	—0,15 et —0,17 (***)	—0,27	(*)

(*) Non analysé.
(**) Effet moyen sur $(\delta_{H_1} + \delta_{H_{1'}})/2$.
(***) $\Delta\delta\ (Me_{1,1'}) = 4,8$ Hz dans CCl_4 et 3,5 Hz dans la pyridine.

Effet 1-3. — On constate de manière générale :

H ou $Me_{\beta c}$: Δ_π de —0,04 à —0,18.10^{-6};

H ou $Me_{\beta t}$: Δ_π de —0,08 à +0,07.10^{-6}.

Cet effet peut donc être un bon critère de *configuration*. D'autre part, il facilite l'analyse des spectres en permettant l'attribution des pics pour les protons ou méthyles en β du carbone hydroxylique. Enfin (*cf.* plus loin), il peut être utilisé pour l'analyse conformationnelle.

Effet vicinal. — A partir de l'observation de cet effet, quelques remarques concernant la conformation autour de la liaison C_1—C_3 peuvent être formulées.

Les trois conformères décalés *a*, *b* et *c*, des alcools α-cyclopropaniques et α-oxiraniques donnent lieu, compte tenu des résultats de Demarco, aux prévisions indiquées dans le tableau suivant :

	a (θ = 180°)	*b* (θ = 60°)	*c* (θ = 60°)
Δ_π (H_α ou Me_α)...	—0,03.10^{-6}	—0,20 à —0,27.10^{-6}	—0,20 à —0,27.10^{-6}
Δ_π ($H_{\beta c}$ ou $Me_{\beta c}$)...	—0,20 ou plus	≃ 0	Faible
Δ_π ($H_{\beta t}$ ou $Me_{\beta t}$)...	≃ 0	≃ 0	≃ 0

Hormis C_3, les alcools cyclopropaniques étudiés présentent approximativement le même effet vicinal.

En prenant Δ_π = — 0,03.10^{-6} pour *a* et — 0,20.10^{-6} pour *b* et *c*, on est conduit aux populations de 25 % pour *a* et 76 % pour (*b* + *c*). (Si l'on admet que la valeur observée correspond à la moyenne pondérée des effets intervenant pour chaque rotamère.) Ce résultat serait en accord parfait (mais peut-être fortuit puisque nous avons choisi *a priori* la valeur — 0,20.10^{-6} pour *b* et *c*) avec nos résultats antérieurs obtenus différemment [3].

Par contre, en ce qui concerne C_3, l'effet vicinal observé implique un accroissement relatif de la population de *a*, ce qui est peu logique et d'ailleurs infirmé par l'effet observé sur $Me_{\beta c}$. Enfin, l'effet relativement important noté pour $H_{\beta c}$ dans C_4 indique pour ce terme une notable population de *a*, résultat normal compte tenu des interactions intramoléculaires.

En ce qui concerne les époxyalcools, c'est toujours à un degré plus ou moins grand, un rotamère *c* (et non *b* du fait de l'effet 1-3 observé) qui est favorisé sauf pour O_3 où *a* intervient de façon plus importante.

Ces résultats sont logiques bien que différents de ceux obtenus à partir du couplage vicinal ([4]) : le rotamère *c* est favorisé lorsque, dans la pyridine, la liaison hydrogène intramoléculaire qui favorisait *a* dans CCl_4 est rompue. Dans le cas de O_3, *a* est indirectement favorisé de toutes façons, par l'effet stérique qui intervient dans *b* et *c*.

En conclusion, il s'avère que « l'effet pyridine », méthode très simple à mettre en œuvre, facilite l'analyse des spectres des alcools étudiés, permet d'établir leur configuration et d'aborder au moins *qualitativement*, leur conformation avec l'avantage d'être applicable aux alcools alcoylés en α ou aux alcools tertiaires, pour lesquels la méthode du couplage vicinal ne peut être employée.

(*) Séance du 6 avril 1970.

(1) *Résonance magnétique nucléaire des petits cycles* : XV; Partie XIV : référence (2).
(2) M. Vidal, J.-L. Pierre et P. Arnaud, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 599.
(3) J.-L. Pierre, R. Perraud et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1322.
(4) J.-P. Pierre, R. Perraud, P. Chautemps et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1325.
(5) A. C. Huitric, J. B. Carr et W. F. Trager, *J. Pharm. Sc.*, 55, 1966, p. 211.
(6) C. R. Narayanan, B. R. Bhadane et M. R. Sarma, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1561.
(7) P. V. Demarco, E. Farkas, D. Doddrell, B. L. Mylari et E. Wenkert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5480.
(8) P. V. Demarco, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 383.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences
de Grenoble,
38-*Saint-Martin d'Hères,*
Isère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure de l'éburine, de l'éburcine et de l'éburénine : alcaloïdes des graines de l'*Hunteria eburnea *Pichon* (*Apocynacées*). Note (*) de Mlle **Louisette Olivier**, MM. **François Quirin**, **Pierre Maupérin**, **Jean Lévy** et **Jean Le Men**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les structures de l'éburine (I), de l'éburcine (II) et de l'éburénine (XV) sont établies par corrélation chimique avec la (—)-tabersonine.

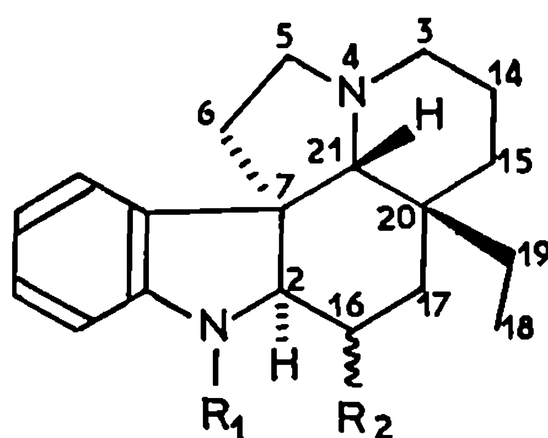
Dans une Communication précédente [1] a été décrit l'isolement de trois alcaloïdes des graines d'*Hunteria eburnea*, l'éburine, l'éburcine et l'éburénine, pour lesquels les structures (I), (II) et (XV) ont été respectivement proposées (les configurations n'étant pas précisées). Les corrélations chimiques rapportées ci-après confirment ces structures et permettent de déduire la configuration absolue des trois alcaloïdes.

Une comparaison directe entre l'*éburine* (I) et la tétrahydro-2.16.14.15 (—)-tabersonine, obtenue [[9], [10]] par l'action du zinc en milieu acide sur la dihydro-14.15 (—)-tabersonine [[2], [3]] montre que ces deux composés ne diffèrent que par le signe de leur pouvoir rotatoire. Puisque la configuration absolue de la (—)-tabersonine est connue [[10] à [13]], celle des centres 7, 20 et 21 de l'éburine s'en trouve établie. Il reste à préciser la configuration des centres 2 et 16 de cet alcaloïde.

Traitée par le méthylate de sodium, l'éburine (I) fournit un ester isomère [15] : épi-16 éburine (VII). L'oxydation de (VII) par le tétracétate de plomb engendre la dihydro-14.15 (+)-tabersonine (XIV). Cette nouvelle corrélation montre que le squelette de l'éburine (I) n'a pas été affecté lors du passage à l'épi-16 éburine (VII). Le groupement ester méthylique de l'éburine (I) est donc en position *axiale*.

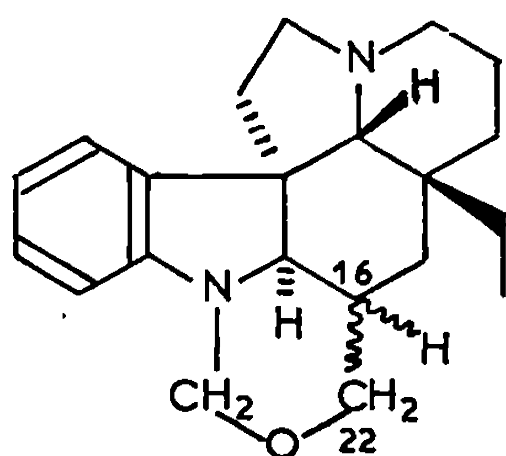
L'éburine (I) et l'épi-16 éburine (VII) sont transformées par $LiAlH_4$ en deux alcools différents : éburinol (III) et épi-16 éburinol (VIII), respectivement. Aucun de ces deux alcools ne se révèle identique à l'inverse optique du tétrahydro-2.14.15.16 tabersonol (XVI), obtenu [[9], [10]] par action de $LiAlH_4$ sur la dihydro-14.15 (—)-tabersonine (XIII).

L'éburine (I) et le tétrahydro-tabersonol possèdent donc des configurations relatives inverses au niveau de C-2. Si l'on remarque alors qu'en série (—)-akuammicine, la réduction au moyen de $LiAlH_4$ conduit à des dérivés 2α-H et la réduction par le zinc en milieu acide au dérivé 2β-H (et 16β-H) on peut, par analogie, poser en hypothèse qu'il en va parallèlement en série (—)-tabersonine et attribuer ainsi à l'éburine la configuration 2α-H. A une telle configuration du centre C-2 correspondrait, pour

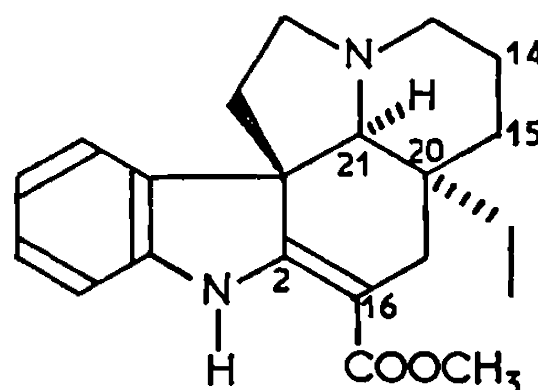


	R_1.	R_2 (β axial).
(I) *Éburine*....	H	$COOCH_3$
(II) *Éburcine*...	$COOCH_3$	$COOCH_3$
(III) *Éburinol*...	H	CH_2OH
(IV) $N_{(a)}$-méthyl-éburinol..	CH_3	CH_2OH
(V) $N_{(a)}$-formyl-éburine...	CHO	$COOCH_3$

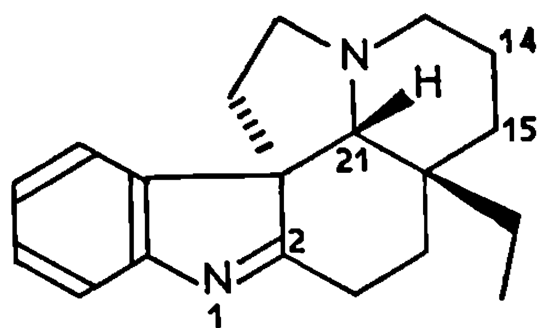
	R_1.	R_2 (α équatorial).
(VI)	H	COOH
(VII) Épi-16 éburine...	H	$COOCH_3$
(VIII) Épi-16 éburinol..	H	CH_2OH
(IX) $N_{(a)}$-méthyl-épi-16 éburinol....	CH_3	CH_2OH
(X) $N_{(a)}$-formyl-épi-16 éburine.....	CHO	$COOCH_3$



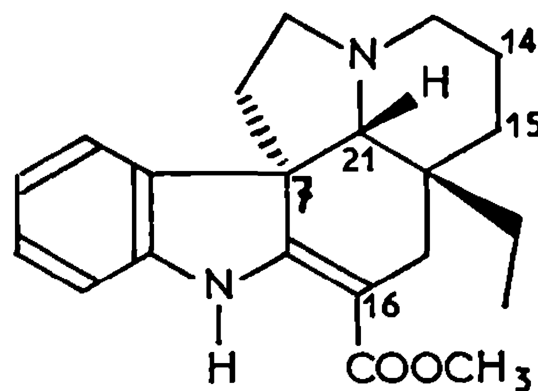
(XI) Méthylène-éburinol (16 α—H).
(XII) Méthylène-épi-16 éburinol (16 β—H).



(XIII) Dihydro-14.15 (—)-tabersonine ou (—)-vincadifformine.



(XV) Éburénine, ou déhydro-1.2 (+)-aspidospermidine.



(XIV) (+)-vincadifformine.

le groupement carbométhoxyle axial, l'orientation 16β. Dans ces conditions, l'éburine est représentée par la formule stérique (I).

L'action de $LiAlH_4$ sur l'*éburcine* (II) fournit trois dérivés :

— le plus polaire d'entre eux est identique à l'éburinol (III), ce qui montre que l'éburcine (II) possède le même squelette et la même confi-

guration absolue que l'éburine (I);

— le deuxième dérivé, de polarité intermédiaire, est l'alcool attendu ou $N_{(a)}$-méthyl-éburinol, (IV);

— au troisième dérivé, peu polaire, est attribuée la structure hexacyclique (XI) et le nom de méthylène-éburinol, en raison de sa formule globale et de ses caractéristiques spectrales.

Deux réactions confirment la structure de ce composé (XI), par analogie avec les résultats observés dans le cas de la geissoschizoline [(4), (5)] : par

TABLEAU.

	Formule (*).	F (°C).	α_D (**) (°C).	Ultraviolet Max. (nm).	Spectre de masse : M^+.
(I) Éburine...........	$C_{21}H_{28}O_2N_2$	Non crist.	— 18 (*a*)	245, 310	340
(II) Éburcine..........	$C_{23}H_{30}O_4N_2$	» »	— 61 (*a*)	242, 285, 290	398
(III) Éburinol..........	$C_{20}H_{28}O\ N_2$	129	— 70 (*b*)	245, 297	312
(IV) $N_{(a)}$-méthyl-éburinol.........	$C_{21}H_{30}O\ N_2$	100	— 94 (*b*)	255, 305	326
(VII) Épi-16 éburine (***).	$C_{21}H_{28}O_2N_2$	Non crist.	+ 73 (*a*)	245, 297	340
(VIII) Épi-16 éburinol.....	$C_{20}H_{28}O\ N_2$	180	+ 58 (*b*)	242, 295	312
(IX) $N_{(a)}$-méthyl-épi-16 éburinol.........	$C_{21}H_{30}O\ N_2$	150	+ 2 (*b*)	265, 315	326
(XI) Méthylène-éburinol..	$C_{21}H_{28}O\ N_2$	158	—118 (*b*)	250, 300	324
(XII) Méthylène épi-16 éburinol.........	$C_{20}H_{28}O\ N_2$	Liq.	— 9 (*b*)	250, 300	324
(XVI) Tétrahydrotabersonol............	$C_{20}H_{28}O\ N_2$	135	+ 5 (*a*)	245, 300	312

(*) Toutes les formules brutes ont été établies à partir du poids moléculaire exact déterminé par spectrographie de masse.

(**) Solvants : (*a*) chloroforme; (*b*) méthanol.

(***) Numérotation conforme à celle précisée en référence (8).

hydrolyse dans le méthanol chlorhydrique 2 N à la température ambiante, le méthylène-éburinol (XI) s'ouvre pour engendrer l'éburinol (III) avec libération de formaldéhyde; à l'inverse, le formaldéhyde se condense avec l'éburinol (III) pour former à nouveau le méthylène-éburinol (XI).

Ces trois dérivés : éburinol (III), méthyl-éburinol (IV) et méthylène-éburinol (XI) sont encore isolés après réduction, au moyen de $LiAlH_4$, de la $N_{(a)}$-formyl-éburine (V), obtenue par l'action d'un mélange formylant sur l'éburine (I).

L'action de la potasse alcoolique sur l'éburcine (II), suivie d'estérification par le méthanol chlorhydrique de l'acide (VI) ainsi obtenu, réalise

à la fois l'hydrolyse du groupement uréthanne et l'épimérisation du groupement ester méthylique, pour former l'épi-16-éburine (VII).

Il en résulte que l'éburcine est effectivement le dérivé $N_{(a)}$-méthyluréthanne de l'éburine et doit être représentée par la structure (II).

Tout comme dans le cas de l'éburine (I), l'action d'un mélange formylant sur l'épi-16-éburine (VII) fournit le dérivé $N_{(a)}$-formylé (X), qu'une réduction par $LiAlH_4$ transforme en épi-16-éburinol (VIII), $N_{(a)}$-méthyl-épi-16-éburinol (IX) et méthylène-épi-16-éburinol (XII).

Enfin, l'*éburénine* (XV) ne se différencie de la (—)-déhydro-1.2 aspidospermidine, obtenue [(9), (10)] par hydrolyse acide de la dihydro-14.15 (—)-tabersonine (XIII), que par le signe de son pouvoir rotatoire.

(*) Séance du 4 mai 1970.

(1) L. Olivier, F. Quirin, B. C. Das, J. Lévy et J. Le Men, *Ann. Pharm. Fr.*, 26, 1968, p. 105.

(2) J. Gosset, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1963.

(3) C. Djerassi, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson, J. Gosset, J. Le Men et M.-M. Janot, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 235.

(4) F. Puisieux, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1960.

(5) M.-M. Janot, J. Le Men, A. Le Hir, J. Lévy et F. Puisieux, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4383.

(6) K. Biemann et G. Spiteller, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 299.

(7) C. Djerassi, B. Gilbert, J. N. Shoolery, L. F. Johnson et K. Biemann, *Experientia*, 17, 1961, p. 162.

(8) J. Le Men et W. I. Taylor, *Experientia*, 21, 1965, p. 508.

(9) M. Plat-Berry, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1963.

(10) M. Plat, J. Le Men, M.-M. Janot, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz, L. J. Durham, Y. Nakagawa et C. Djerassi, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 271.

(11) M. Plat, J. Le Men, M.-M. Janot, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson, L. J. Durham et C. Djerassi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2237.

(12) H. K. Schnoes et K. Biemann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5693.

(13) A. Guggisberg, A. A. Gorman, B. W. Bicroft et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, p. 76.

(14) J. A. Joule et G. F. Smith, *Proc. Chem. Soc.*, 1959, p. 322.

(15) Les spectres de masse de tous les dérivés décrits (*voir* tableau) sont conformes aux structures proposées et au mécanisme de fragmentation des alcaloïdes de ce type [(6), (7)].

(*Faculté de Médecine et de Pharmacie,*
51, rue Cognacq-Jay,
52-Reims, Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, des nitronaphtalènes substitués, en positions voisines du* NO_2, *par un groupement* CN *ou* $CONH_2$. Note (*) de M. **Michel Jubault**, présentée par M. Henri Normant.

Les six nitronaphtalènes substitués en « ortho » par un groupement CN ou $CONH_2$ ont été préparés et réduits par voie électrochimique, sur cathode de mercure. Selon le potentiel imposé, la réduction a lieu à 4 ou 6 F; le premier stade donne lieu à la formation de composés cycliques, respectivement isoxazoles et isoxazolones.

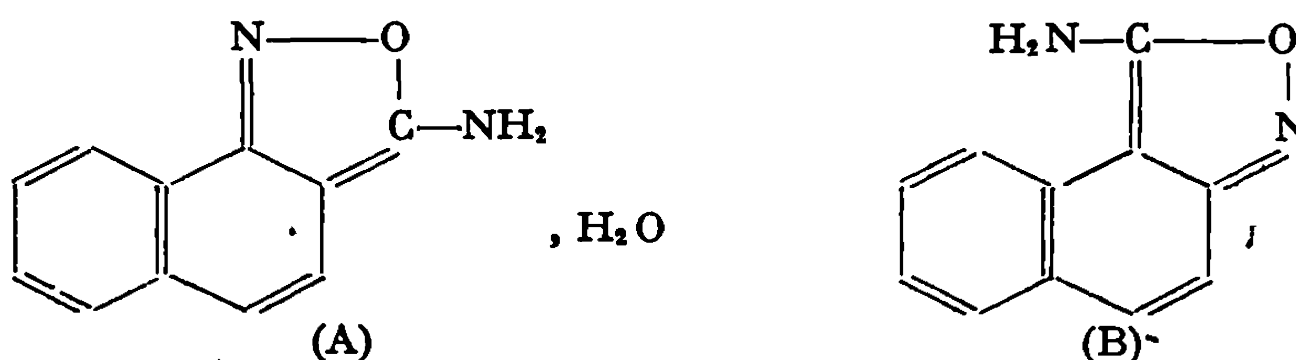
A l'exception du nitro-1 naphtonitrile-2 ([1]), les nitronaphtalènes substitués en position « ortho » par un groupement CN ou $CONH_2$ n'étaient pas signalés dans la littérature.

— Les nitronaphtonitriles ont été préparés à partir des nitronaphtylamines correspondantes, par diazotation et action sur le cuprocyanure de potassium; les rendements varient de 30 à 50 %. Nous avons ainsi obtenu : le nitro-1 naphtonitrile-2 [F 138°C ([1])], le nitro-2 naphtonitrile-1 ($C_{11}H_6N_2O_2$, F 138°C) et le nitro-2 naphtonitrile-3 ($C_{11}H_6N_2O_2$, F 204°C).

— Les nitronaphtamides ont été préparés à partir des nitronaphtonitriles précédents, par action de l'eau oxygénée en milieu basique; les rendements varient de 40 à 60 %. Nous avons ainsi obtenu : le nitro-1 naphtamide-2 ($C_{11}H_8N_2O_3$, F 210°C), le nitro-2 naphtamide-1 ($C_{11}H_8N_2O_3$, F 264°C) et le nitro-2 naphtamide-3 ($C_{11}H_8N_2O_3$, F 244°C).

Les conditions de réduction et les produits obtenus sont indiqués dans le tableau suivant. Les composés marqués (*) étaient, à notre connaissance, inconnus jusqu'à ce jour.

1. Nitronaphtonitriles. — La réduction des nitro-1 naphtonitrile-2 (n° I) et nitro-2 naphtonitrile-1 (n° II), en milieu neutre, à 12°C, et à potentiel peu négatif conduit aux hydroxylamines cyclisées en isoxazoles, de formules (A) ($C_{11}H_8N_2O$, H_2O) et (B) ($C_{11}H_8N_2O$), cycles analogues à l'amino-3 anthranile obtenu par voie chimique par Musso et Schroeder ([4]), à partir de l'*o*-nitrobenzonitrile. Les deux composés (A) et (B) sont réductibles en milieu acide : leur réduction à — 950 mV, consomme 2 F et conduit



respectivement à l'amino-1 naphtamide-2 [F 193°C ([2])] et à l'amino-2 naphtamide-1 ($C_{11}H_{10}N_2O$, F 175°C).

— La réduction du nitro-2 naphtonitrile-3 (n° III), en milieu acide comme en milieu neutre, à potentiel peu négatif, ne nous a pas permis de mettre

TABLEAU.

N°.	Conditions de réduction en	E. S. (**).	E (mV E. C. S.).	t (°C).	Caractérisation.	F (°C).	Réf.	Infrarouge (CCl_4) ν_{NH} (cm^{-1}).
I...	NHOH	1	— 700	12	Isoxazole (A)	150 (d)	(*)	3 495–3 401
	NH₂	2	— 900	23	NH_2-1 CN-2	109	(2)	3 504-3 408
					+ NH_2-1 $CONH_2$-2	193	(2)	3 535–3 421 3 501–3 294
II...	NHOH	1	— 600	12	Isoxazole (B)	130 (d)	(*)	3 494–3 400
	NH_2	2	— 900	23	Amine libre	131	(3)	3 508–3 409
	NHOH	2	— 60	12	Isoxazole (B) + Azoxy	130 (d) >270	(*) (*)	– –
III...	NHOH	1	— 600	12	Azoxy	280 (d)	(*)	
		ou 2	— 200	12	+ NH_2-2 $CONH_2$-3	233	(*)	3 536–3 418 3 486–3 365
	NH_2	2	— 950	23	Amine libre	169	(*)	3 496–3 465
IV..	NHOH	2′	— 400	12	Isoxazolone (C)	déc.	(*)	3 297 $\nu_{C=O}$ ($CHCl_3$) 1 758
	NH_2	3	—1650	23	Amine libre	193	(2)	3 535–3 421 3 501–3 294
V...	NHOH	2	— 150	12	Isoxazolone (D)	200 (d)	(*)	3 304
	NH_2	2	—1200	23	Amine libre	175	(*)	3 529–3 410 3 493–3 368
VI..	NHOH	2	— 200	12	Isoxazolone (E)	180 (d)	(*)	3 301 $\nu_{C=O}$ 1780
	NHOH	1	— 700	12	Hydroxylamine libre	180 (d)	(*)	3 300 (ν_{OH} 3 578) $\nu_{C=O}$ ($CHCl_3$) 1 671 3 530–3 418
	NH_2	1	—1650	23	Amine libre	233	(*)	3 536–3 418 3 486–3 365

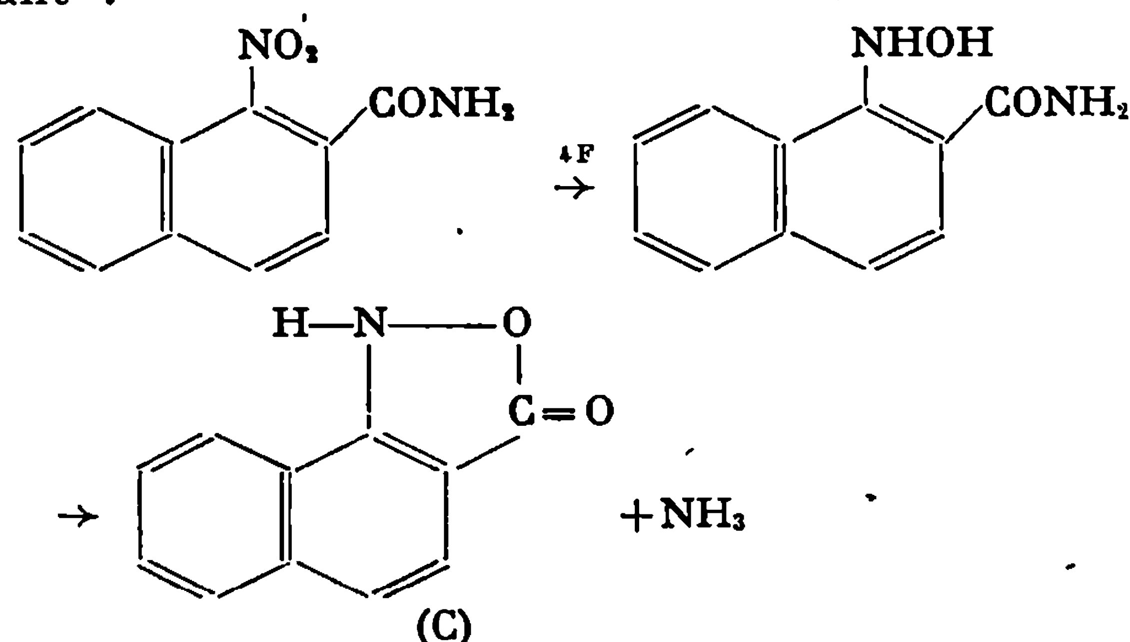
(**) Électrolyte-support n° 1 : $NH_4CH_3CO_2$(M) + éthanol (1-2); n° 2′ : H_2SO_4 N/2 + éthanol (1-2); n° 2 : H_2SO_4 N + éthanol (1-2); n° 3 : Tampon acétate + éthanol (1-2).

en évidence le cycle isomère de (A) ou (B); on obtient toujours un mélange constitué de dicyano-3.3′ azoxy-2.2′ naphtalène [$C_{22}H_{12}N_4O$, F 280°C (d)] qui précipite dans la cellule, et d'amino-2 naphtamide-3 que nous avons isolé par sublimation ($C_{11}H_{10}N_2O$, F 233°C).

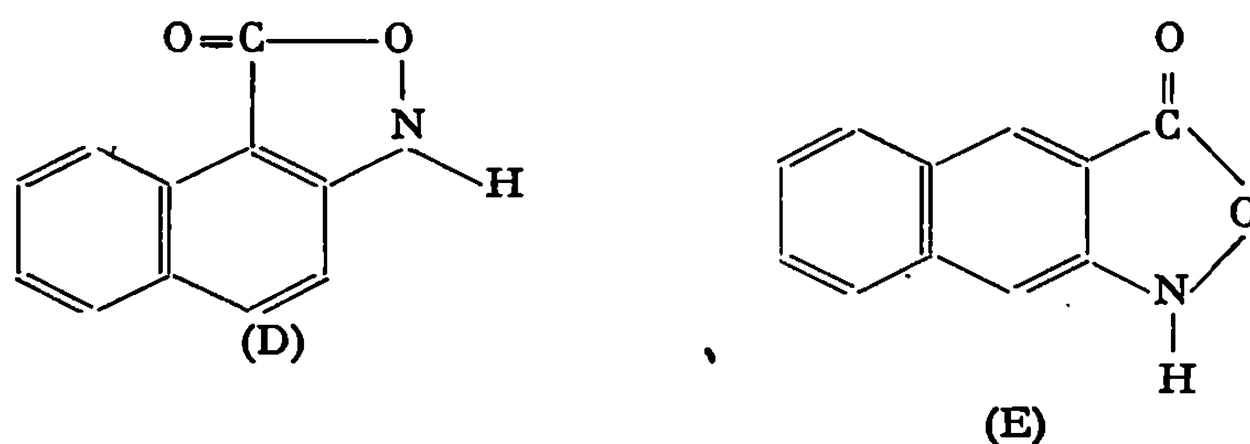
— Enfin, la réduction électrochimique de ces trois naphtonitriles, en milieu acide, à potentiel directement très négatif conduit aux amino-naphtonitriles correspondants ($C_{11}H_8N_2$).

2. NITRONAPHTAMIDES. — Bien que le polarogramme du nitro-1 naphtamide-2 (n° IV) ne présente en milieu H_2SO_4 N/2 + éthanol (1-2), qu'une seule vague de réduction à 6 F, il est possible en réduction préparative, d'isoler le produit de réduction à 4 F correspondant; très instable en solution à l'air, ce produit se décompose rapidement au moindre chauffage dans les solvants organiques; son extrême instabilité ne nous a pas permis

d'en effectuer l'analyse, mais son spectre infrarouge (absence de bande OH, bande NH unique, bande C=O à 1758 cm^{-1}, dans $CHCl_3$) montre qu'il s'agit très vraisemblablement de l'isoxazolone (C); obtenue selon le schéma suivant :



— Par contre, les isoxazolones de formules (D) et (E) ($C_{11}H_7NO_2$), obtenues en milieu acide, respectivement à partir des nitro-2 naphtamide-1 (n° V) et nitro-2 naphtamide-3 (n° VI) sont nettement plus stables; leurs spectres infrarouges (CCl_4) ne présentent qu'une seule bande NH, très proche



de la bande NH (3 302 cm^{-1}) de la benzisoxazolone dans le même solvant.

— Contrairement aux hydroxylamino-1 naphtamide-2 et hydroxylamino-2 naphtamide-1, la cyclisation en isoxazolone de l'hydroxylamino-2 naphtamide-3 ($C_{11}H_{10}N_2O_2$) peut être évitée en opérant la réduction du composé nitré correspondant en milieu neutre. Ce caractère particulier de la série 2-3 a déjà été rencontré pour l'hydroxylamino-2 naphtonitrile-3.

— La réduction des trois nitronaphtamides étudiés, en milieu tampon acétate, à — 1650 mV permet d'isoler les aminophtamides correspondants ($C_{11}H_{10}N_2O$).

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) P. Friedlander et S. Littner, *Chem. Ber.*, 48, 1915, p. 330.

(2) H. Schroeder, U. Schwabe et H. Musso, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 2556.

(3) L. H. Krol, P. E. Verkade et B. M. Wepster, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 71, 1952, p. 545-564.

(4) H. Musso et H. Schroeder, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 1562.

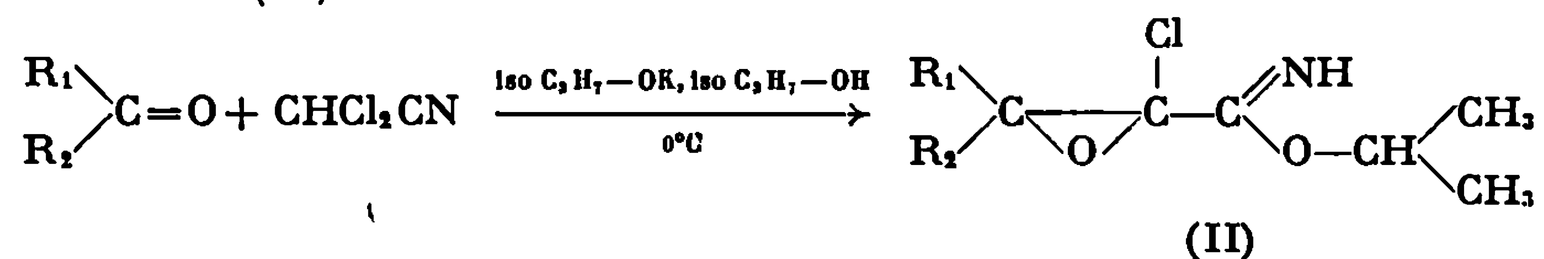
(*Laboratoire de Chimie analytique,*
Faculté des Sciences,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement du dichloracétonitrile dans la réaction de Darzens en milieu protique.* Note (*) de MM. **Philippe Coutrot, Jean-Claude Combret** et **Jean Villieras**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction de Darzens avec le dichloracétonitrile conduit, à 0°C, à des iminoéthers glycidiques α-chlorés. A basse température, les β-hydroxy-α, α-dichloronitriles, composés intermédiaires de la réaction sont isolés.

Dans le cadre d'une étude des préparations et des propriétés des époxydes du type $>C\underset{O}{\frown}C<^{X}_{A}$, où X est un halogène (Cl ou Br) et A une fonction organique quelconque, nous avons réalisé la condensation de Darzens entre le dichloracétonitrile $CHCl_2CN$ (I) et un dérivé carbonylé. Nous avions précédemment décrit cette réaction pour X = Cl [(1), (2)] et X = Br (3), A étant une fonction ester. En particulier, pour X = Cl les deux types de réaction de Darzens ont pu être utilisés.

Dans le cas du dichloracétonitrile, la réaction effectuée à 0°C en présence d'isopropylate de potassium conduit à la formation d'iminoéthers glycidiques α-chlorés (II) :



la fonction iminoéther résultant de l'addition de l'isopropanol sur la fonction nitrile en milieu basique à un stade encore indéterminé de la réaction.

Le tableau I rend compte de quelques condensations de Darzens effectuées avec (I). L'obtention de nitriles glycidiques α-chlorés suivant la première réaction de Darzens est impossible, car cette réaction ne peut être effectuée en milieu aprotique, l'anion $^{\ominus}CCl_2$-CN, trop instable, se décomposant avant de réagir avec le composé carbonylé.

Pour la même raison, il est impossible de préparer les halohydrines $R_1R_2C(OH)CCl_2CN$ (III) à partir du magnésien $ClMgCCl_2CN$ obtenu par échange halogène-magnésium (4) sur CCl_3CN.

Par contre, en milieu protique l'anion $^{\ominus}CCl_2CN$ (I') semble être suffisamment stabilisé par liaison hydrogène, les composés (II) étant obtenus avec d'excellents rendements. La formation de (I') est alors suivie d'aldolisation.

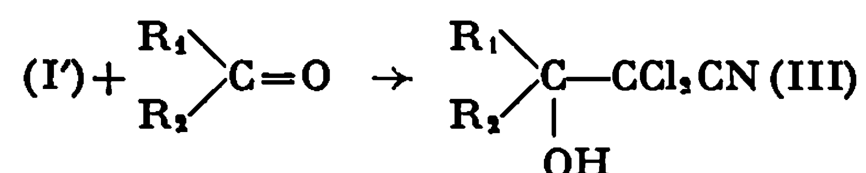


TABLEAU I.

$CHCl_2CN$, $>C=O$, $(CH_3)_2CH—OH$, $(CH_3)_2CHOK$, T°C.

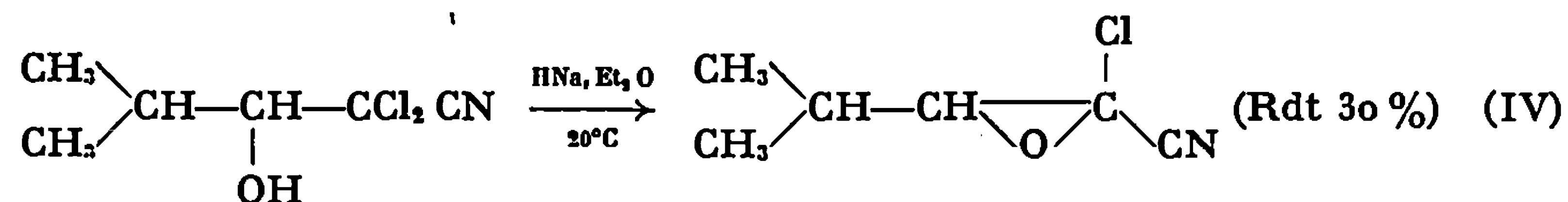
>C=O.	T (°C).	Produit obtenu.	Rdt (%).
$(CH_3)_2CH—CHO$........	0	$(CH_3)_2CH—\overset{O}{CH—C}(Cl)—C(=NH)—O—CH(CH_3)_2$	70
$(CH_3)_3C—CHO$..........	— 7 → + 20	$(CH_3)_3C—\overset{O}{CH—C}(Cl)—C(=NH)—O—CH(CH_3)_2$	71
$(CH_3)_2C=O$.............	— 5	$(CH_3)_2\overset{O}{C—C}(Cl)—C(=NH)—O—CH(CH_3)_2$	43
$CH_3—CH_2(CH_3)C=O$.......	— 15 → 0	$CH_3—CH_2(CH_3)\overset{O}{C—C}(Cl)—C(=NH)—O—CH(CH_3)_2$	58

A la suite d'une observation faite lors de l'étude du mécanisme de la réaction de Darzens sur les α-monochloroesters ([5]) montrant que l'aldolisation pouvait être effectuée à basse température én milieu protique, nous avons réalisé la synthèse des halohydrines (III) suivant :



A cette température, la cyclisation en époxyde et l'addition de la base $RO^{\ominus}$ sur le nitrile ne se produisent pas. Celles-ci ne débutent que simultanément vers — 15°C. Cependant dans le cas de la cyclohexanone cette cyclisation a lieu vers — 40°C. On obtient alors un α-cétonitrile β-chloré résultant de l'isomérisation du nitrile glycidique α-chloré.

Le traitement ultérieur de l'halohydrine (III) par HNa dans l'éther permet l'obtention des nitriles glycidiques α-chlorés (IV)



Les composés (II), (III) et (IV) ont été identifiés par spectrographies R. M. N. et infrarouge et par leurs analyses centésimales.

TABLEAU II.

$CHCl_2CN$, $>C{=}O$, $(CH_3)_2CH{-}OH$, $(CH_3)_2CHOK$, T°C.

$>C{=}O$.	T (°C).	Produit obtenu.	Rdt (%).
$CH_3{-}CH_2{-}CHO$	— 65	$CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CCl_2{-}CN$	84
$(CH_3)_2CH{-}CHO$	— 65	$(CH_3)_2CH{-}CH(OH){-}CCl_2{-}CN$	85
$(CH_3)_2C{=}O$	— 65	$(CH_3)_2C(OH){-}CCl_2{-}CN$	65
$CH_3{-}CH_2(CH_3)C{=}O$	— 78	$CH_3{-}CH_2(CH_3)C(OH){-}CCl_2{-}CN$	86
cyclohexanone (=O)	— 40	1-chlorocyclohexyl$-C(=O){-}CN$ (Cl, C—CN, ‖ O)	41

Les β-hydroxy, α, α-dichloro nitriles (III) obtenus à basse température sont des composés stables pouvant se conserver quelques jours à température ambiante et plus longtemps à froid. Par contre, les iminoéthers (II) doivent être conservés à — 20° pour éviter toute altération. Il est cependant possible de les distiller sous vide sans les isomériser. Une étude des propriétés chimiques des composés (II), (III) et (IV) est en cours.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) B. CASTRO, J. VILLIERAS et N. FERRACUTTI, *Comptes rendus*, 267, série C, 1969, p. 1403.
(2) J. VILLIERAS, B. CASTRO et N. FERRACUTTI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1450.
(3) J. VILLIERAS, P. COUTROT et J.-C. COMBRET, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1250.
(4) J. VILLIERAS et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 593.
(5) Mme SEYDEN, J. VILLIERAS et J.-C. COMBRET (à paraître).

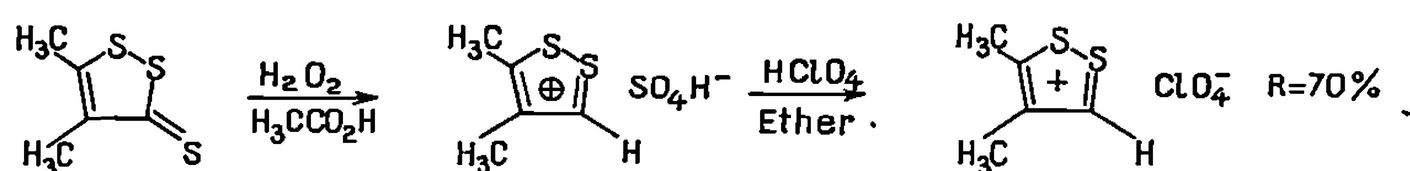
(*Laboratoire de Synthèse organique, Équipe de Recherches associée au C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des diméthyl-3.4 et 4.5 isothiazoles à partir de la diméthyl-4.5 dithiole-1.2 thione-3*. Note (*) de MM. **Jean-Claude Poite**, **Alain Perichaut** et **Jean Roggero**, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse du diméthyl-3.4 isothiazole (I) et du diméthyl-4.5 isothiazole (II) est décrite. Les caractéristiques physiques de ces composés n'ayant pas été publiées jusqu'ici, nous en donnons une description sommaire.

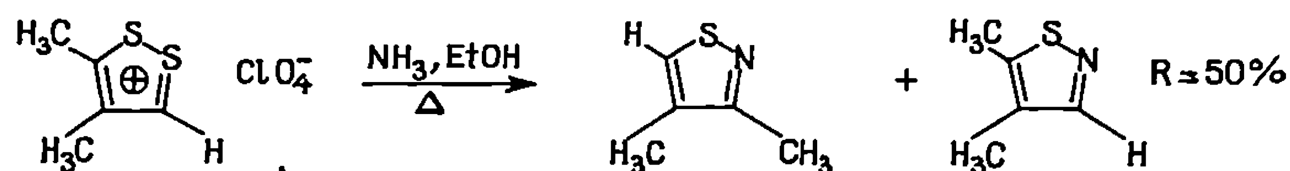
La synthèse de diméthyl-isothiazoles a déjà été effectuée par deux voies différentes. D'une part, pour les diméthyl-3.4 et 4.5 isothiazoles, selon un procédé en catalyse hétérogène ([1]) mettant en œuvre des pentènes, l'ammoniac et l'anhydride sulfureux; d'autre part, le diméthyl-3.5 isothiazole a été préparé par lithiation et méthylation en position-5 du méthyl-3 isothiazole ([2]). Afin d'obtenir le diméthyl-4.5 isothiazole nous avons adapté aux dérivés méthylés la méthode de Leaver et Robertson [([3]), ([4])] en faisant réagir l'ammoniac sur l'ion diméthyl-4.5 dithiolum préparé à partir de la diméthyl-4.5 dithiole-1.2 thione-3 ([5]).

D'une manière générale les dithioles thiones s'oxydent facilement en ions dithioliums sous l'action de l'acide peracétique ([6]). Toutefois l'oxydation de la diméthyl-4.5 dithiole-1.2 thione-3 n'est pas décrite dans la littérature. Nous n'avons pas pu isoler le sulfate correspondant, c'est pourquoi nous avons effectué la réaction sur le perchlorate.



Le perchlorate en suspension dans l'éthanol anhydre réagit avec l'ammoniac pour donner un mélange de diméthyl-3.4 isothiazole (I) et diméthyl-4.5 isothiazole (II).

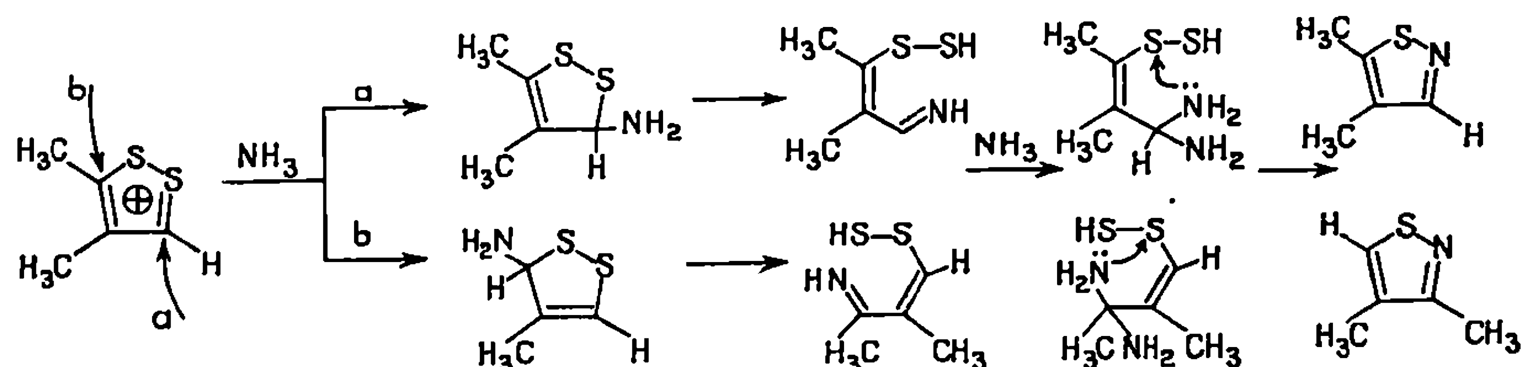
Deux essais à des températures différentes ont été effectués :



T (°C).	% (I).	% (II).
— 5	15	85
+30	35	65

Sans apporter de preuves nouvelles du mécanisme proposé dans le cas d'un substituant phényle ([4]), on peut toutefois noter une moins grande

sélectivité dans l'orientation de l'attaque de l'ammoniac. L'effet stérique invoqué pour expliquer la formation des isomères est en effet moins important que dans le cas d'un substituant phényle.



CALCULS THÉORIQUES. — Les valeurs des charges nettes de l'ion diméthyl-4.5 dithiolium ont été calculées en utilisant la méthode ω* [7]. Les calculs des énergies de polarisation nucléophile E_n justifient les résultats expérimentaux.

Positions	1.	2.	3.	4.	5.
q........	0,766	0,826	—0,455	—0,219	0,459
E_n.......	—0,39	—0,37	—0,46	-	—0,47

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — Les indices de Kovats des diméthyl-isothiazoles relevés sur une colonne apolaire (silicone SE30) sont en accord avec les indices calculés selon la loi d'additivité des incréments d'indice des groupements méthyle dans les méthyl-isothiazoles pris séparément.

	Indices mésurés.	Incréments.
Isothiazole.........	710	—
Me-3.............	800	90
Me-4..............	837	127
Me-5..............	832	122
		Indices calculés.
(I)................	933	927
(II)...............	960	959

T : 86°C; débit : 20 ml/mn; l = 2 m; SE. 30 à 10 %.

La séparation des isomères (I) (É 168°C) et (II) (É 171°C) peut être faite sur une colonne de carbowax, mais une meilleure séparation est obtenue sur une colonne imprégnée à 10 % de stéarate de zinc.

Données spectrales : En solution dans l'heptane, (I) absorbe à 251 nm et son isomère (II) à 260 nm.

Dans les spectres infrarouges on remarque en particulier deux vibrations fortes à 1450 et 1410 cm^{-1} caractéristiques des vibrations planes du noyau ω_1 et ω_3 ([8]).

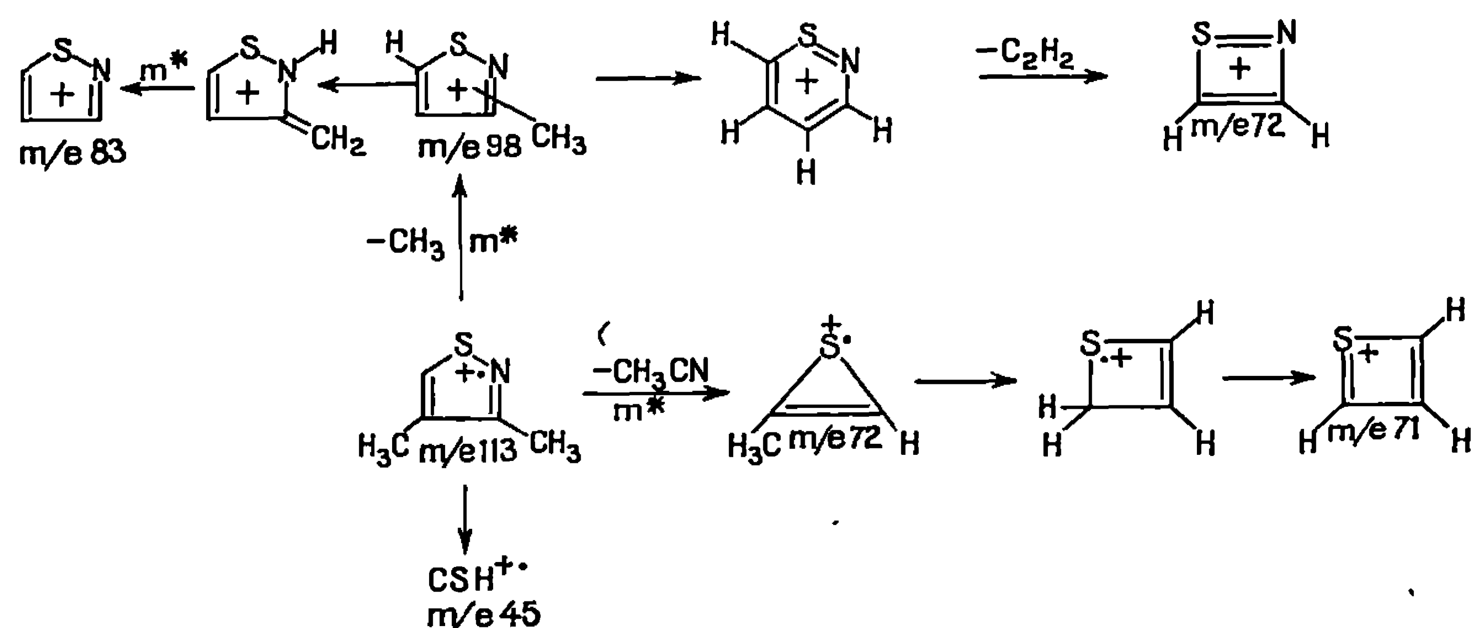
Spectres R.M.N.

	-3.	-4.	-5.	$J_{Me, Me'}$	$J_{Me_3, H_5'}$
(I)..........	2,31	2,18	8,3	0	1
(II).........	8	2,11	2,34	0,6	–

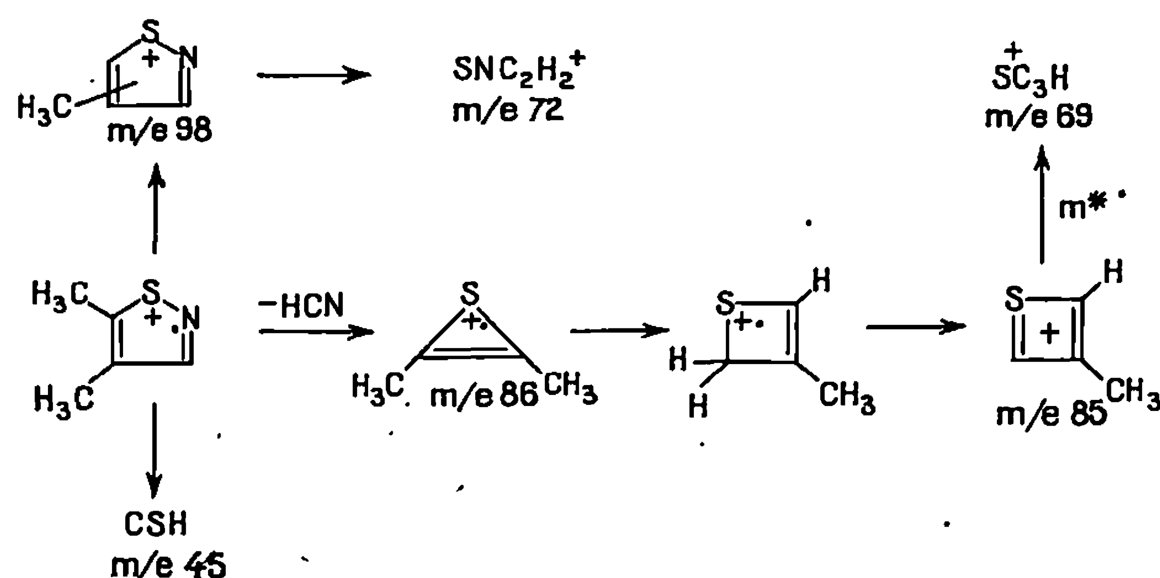
Glissements δ par rapport au TMS. Solvant CCl_4.

Spectrométrie de masse. — Les diméthyl-3.4 et -4.5 isothiazoles se différencient par leur schéma de rupture. Le pic moléculaire est le pic de base dans les deux cas, mais la perte d'un méthyle est plus facile à partir de (II) qui donne un fragment notable de masse 86 par perte de HCN, alors que (I) présente un fragment très important de masse 72, par perte de CH_3CN.

La perte de CH_3 conduit à un fragment qui par élimination d'une molécule d'acétylène donne un ion, *m/e* : 72; ce processus est beaucoup plus important à partir de diméthyl-3.4 isothiazole.



Diméthyl-3.4 isothiazole : 113 (100), 112 (25), 98 (16), 85 (3,8), 80 (12), 73 (18), 72 (50), 71 (64), 69 (10), 45 (37), 42 (20).



Diméthyl-4.5 isothiazole : 113 (100), 112 (35), 98 (40), 86 (11), 85 (20), 72 (6), 71 (34), 69 (7), 59 (20), 53 (15), 45 (18).

Les spectres ont été enregistrés sur un spectrographe « A. E. I. » M. S. 9.

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) F. Hubenett et H. D. Hofmann, *Angew. Chem.*, 2, 1963, p. 325.

(2) M. P. L. Caton, D. H. Jones, R. Slack et K. R. H. Wooldridge, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 446.

(3) D. Leaver et W. A. H. Robertson, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 252.

(4) R. A. Olofson, J. M. Landesberg, R. O. Berry, D. Leaver, W. A. H. Robertson et D. M. Mc Kinnon, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 2119.

(5) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2187.

(6) E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2934.

(7) R. Phan Tan Luu, L. Bouscasse, E. Vincent et J. Petzzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3274.

(8) J. L. Meyer, *Thèse*, Marseille, 1970.

(Laboratoire de Structure
et Réactivité en Série hétérocyclique,
associé au C.N.R.S.,
C.S.U., 33, *rue Louis-Pasteur,*
84-*Avignon, Vaucluse.)*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Solutions électrolytiques : nouvelle méthode pour la mesure de l'activité.* Note (*) de M. **Jacques Duclaux**, Membre de l'Académie et Mme **Charlotte Cohn**.

Un tube de chlorure de polyvinyle est semi-perméable; s'il est rempli d'une solution, l'eau le traverse et vient s'évaporer à l'extérieur, avec une vitesse qui est fonction de l'activité. Celle-ci peut ainsi être mesurée, par une méthode très simple.

Le chlorure de polyvinyle, sous la forme de tube, se comporte dans des conditions convenables comme une paroi semi-perméable, laissant passer l'eau et retenant les produits dissous. Nous avons décrit une méthode qui repose sur cette propriété de semi-perméabilité et donne un moyen de mesurer l'activité de l'eau dans les solutions aqueuses ([1]).

Une variante de cette méthode en permet l'application dans des conditions particulièrement favorables, et n'exige aucun instrument, en dehors d'une balance de type courant, ni aucune opération autre que des pesées.

Dans un tube de chlorure de polyvinyle commercial (plastifié) on coupe des morceaux d'une longueur égale; une longueur de 40 cm convient. On en ferme une extrémité par soudure autogène, on le remplit avec la solution à étudier et on scelle de la même manière l'autre extrémité. Un autre tube identique est rempli d'eau et scellé de la même manière, et les deux sont suspendus, côte à côte, dans un local où la température n'est pas trop variable. Dans nos essais elle variait irrégulièrement de 3° entre le jour et la nuit.

L'eau contenue dans les deux tubes s'évapore après avoir traversé les parois par diffusion. Le facteur qui limite l'évaporation est la diffusion : parvenue à la surface extérieure, l'eau s'élimine rapidement.

La vitesse de la diffusion est réglée par la différence de concentration de l'eau dans la matière du tube, entre les parois intérieure et extérieure. La concentration extérieure est fixée par l'état hygrométrique de l'atmosphère, et la concentration intérieure par l'activité de l'eau dans la solution. Donc finalement la vitesse d'évaporation dépend de l'activité. Plus exactement, la différence des vitesses d'évaporation entre le tube plein de solution et le tube témoin est proportionnelle à $(1-a)$, a étant l'activité. Cette différence est mesurée par la pesée des tubes à intervalles réguliers. Le

facteur de proportionnalité est déterminé par un étalonnage avec une solution d'activité connue : des mesures absolues sont possibles aussi.

Les opérations se réduisent ainsi à des pesées qui doivent être faites au 1/10 de milligramme. Le poids d'un tube plein étant une dizaine de grammes, cette opération est facile.

La méthode permet une vérification précise de la semi-perméabilité. Il suffit de prolonger les mesures assez longtemps. Soit un tube rempli d'une solution de NaCl et le témoin plein d'eau. Si, en traversant la paroi du tube, l'eau entraînait du sel, celui-ci n'étant pas volatil se concentrerait à la paroi extérieure et la vitesse de l'évaporation diminuerait. L'expérience montre qu'elle reste constante. Le tube est donc imperméable à NaCl. Il l'est aussi pour tous les autres sels étudiés.

Il fallait vérifier aussi que la vitesse de la diffusion dépendait uniquement de l'activité, et non de la nature du sel dissous. Huit tubes ont été remplis de diverses solutions, suspendus côte à côte et pesés. L'activité déduite des pesées a été comparée avec les chiffres déjà connus et reproduits dans les Tables. La concentration est définie par la molalité *m*, l'activité étant *a*.

		a.		
	m.	Obs.	Tab.	Diff.
Chlorure de sodium	2,05	0,928	0,929	0,001
Nitrate de potassium	1,97	0,958	0,953	0,005
Sulfate d'ammonium	2,01	0,933	0,935	0,002
Sulfate de zinc	1,31	0,973	0,977	0,004
Acide perchlorique	6,79	0,881	0,883	0,002
Bromure de potassium	1,96	0,949	0,937	0,012
Saccharose	2,00	0,954	0,958	0,004
Nitrate d'argent	2,00	0,942	0,955	0,013

L'écart moyen entre les chiffres mesurés et ceux des Tables est 0,003. Le bromure de potassium fait exception; mais comme dans d'autres expériences il s'est montré normal, l'écart doit avoir une cause accidentelle. Le chiffre relatif au nitrate d'argent n'a pas grande valeur, les mesures ayant dû être interrompues.

Pour un sel déterminé, observé à plusieurs concentrations, la vitesse de l'osmose doit être proportionnelle à l'activité. Nous avons vérifié cette proportionnalité pour des solutions de NaCl et de $CaCl_2$ observées simultanément. Les chiffres qui suivent sont les quotients (en unités arbitraires) des vitesses de l'osmose, pour la molalité *m*, par celles que donnerait une loi de proportionnalité.

Eau pure		1,004
NaCl	*m* = 2,40	1,041
	» 4,79	1,009
$CaCl_2$	» 1,73	1,007
	» 2,96	1,062
	» 4,31	0,974

L'activité a varié entre 1 et 0,58; les solutions sont concentrées. La moyenne pour NaCl est 1,025 et pour $CaCl_2$, 1,014; si l'on tient compte des erreurs possibles, on voit que la nature du sel n'intervient pas.

Il est donc possible de mesurer l'activité (et par suite aussi le poids moléculaire de la substance dissoute) par une méthode nouvelle. Elle est recommandable par sa simplicité, puisqu'elle ne demande aucun appareil particulier et utilise seulement des pesées.

L'état hygrométrique de l'air dans lequel se fait l'évaporation est sans influence tant que ses variations ne sont pas excessives; dans nos essais il a varié de 0,20.

Comme toutes les autres, cette méthode a des limitations. Elle est particulièrement applicable aux solutions concentrées; dans son état actuel, qui peut être amélioré, elle donne une précision insuffisante pour des concentrations inférieures à 1 N. A ce point de vue elle est inférieure à la cryoscopie; mais elle a sur elle l'avantage de n'exiger aucune température déterminée.

Son plus grand inconvénient est sa lenteur. La diffusion de l'eau au travers de la paroi du tube est lente et le poids évaporé en 24 h par 40 cm de ce tube est de l'ordre de 8 mg. Si l'activité est 0,9, la différence entre les pertes de poids de l'eau et de la solution est 0,8 mg/jour. Huit jours suffisent pour une solution concentrée, mais normalement nous prolongeons les mesures pendant 20 à 25 jours. Comme il n'y a aucune difficulté à conduire 12 expériences simultanément (ce chiffre pourrait même être doublé), cet inconvénient est moins grave qu'il ne semble.

Une étude plus complète de la méthode, avec d'autres confirmations, sera faite dans une prochaine publication.

(*) Séance du 20 mai 1970.

(1) J. Duclaux et Ch. Cohn, *J. Chim. phys.*, 66, 1969, p. 854.

(*École Pratique des Hautes Études,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le comportement de quelques acides nitrodiphénylamine carboxyliques dans les mélanges* H_2O-DMSO. Note (*) de MM. **Jean-Claude Halle, François Terrier** et **Robert Schaal**, transmise par M. Georges Champetier.

Les pK_a relatifs à l'ionisation de l'hydrogène aminé des acides trinitro-2.4.6 et dinitro-2.4 diphénylamine carboxyliques-4′ et -3′ ont été déterminés dans les mélanges eau-DMSO. L'addition de ce solvant s'accompagne d'une exaltation appréciable de cette acidité et dans les milieux riches en DMSO, on constate pour les dérivés trinitrés une inversion de l'ordre des acidités de ces composés. Au-dessus de 90 % de DMSO en masse, la première ionisation correspond à la formation du monoanion amidure et non à celle du monoanion carboxylate.

Les constantes d'acidité relatives à l'ionisation de l'hydrogène aminé de divers acides nitrodiphénylamine carboxyliques ont été déterminées par une méthode de fonction d'acidité dans les solutions aqueuses concentrées d'hydroxydes alcalins d'une part, dans les mélanges eau-DMSO contenant une quantité constante (0,011 M) d'hydroxyde de tétraméthylammonium d'autre part [([1]; ([2])], mais les résultats obtenus sont souvent très différents suivant la méthode utilisée. La réalisation récente ([3]) au laboratoire de solutions tamponnées dans les mélanges eau-DMSO nous a permis d'entreprendre une détermination plus rigoureuse de ces acidités dans ces milieux mixtes où l'utilisation de la notion de fonction d'acidité se heurte à de nombreuses difficultés ([4]). Pour cette première étude, nous avons étudié le comportement des acides trinitro-2.4.6 et dinitro-2.4 diphénylamine carboxyliques-4′ et -3′ (composés A, B, C, E) que nous avons comparés aux dérivés neutres correspondants (F, G).

Tableau.

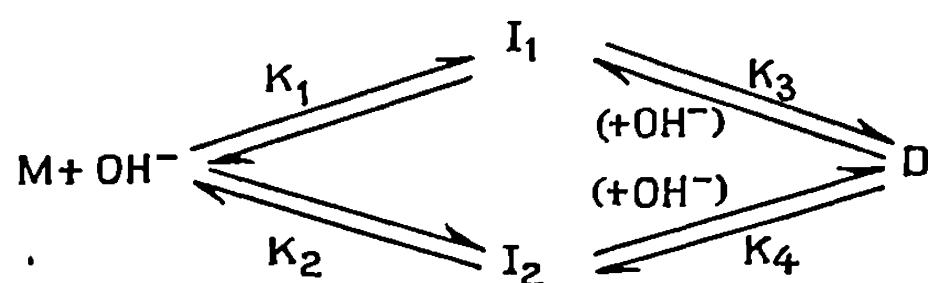
p$K_a = f$(% DMSO); t = 20°C.

	% DMSO en masse.....	0.	21,3.	41,4.	61,2.	70,5.	80,4.	86,4.	91,0.	95,5.
A.	$M \rightleftharpoons I_1$...	–	–	–	5,64	6,28	7,20	7,91	8,57	–
	$I_1 \rightleftharpoons D$...	10,25	9,89	9,61	9,10	8,76	8,54	8,36	8,28	–
	$M \rightleftharpoons I_2$...	–	–	–	–	–	7,27	7,11	7,02	7,01
	$I_2 \rightleftharpoons D$...	–	–	–	–	–	8,47	9,17	9,87	10,60
B.	$M \rightleftharpoons I_1$...	–	4,08	4,53	5,38	6,07	7,03	7,67	8,25	–
	$I_1 \rightleftharpoons D$...	10,78	10,22	9,93	9,42	9,03	8,86	8,81	8,79	–
	$M \rightleftharpoons I_2$...	–		–	–	–	7,56	7,49	7,45	7,45
	$I_2 \rightleftharpoons D$...	–	–	–	–	–	8,34	9,00	9,60	10,30
C.	$I_1 \rightleftharpoons D$...	14,28 ([a])	13,65	13,30	13,10	13,06	12,98	13,04	13,05	13,18
E.	$I_1 \rightleftharpoons D$...	14,57 (″)	–	13,67	13,52	13,50	13,44	13,50	13,55	13,65
F.	$M \rightleftharpoons I_2$...	10,57	10,10	9,67	8,97	8,60	8,20	7,99	7,95	7,97
G.	$M \rightleftharpoons I_2$...	–	–	13,54	13,11	12,88	12,72	12,65	12,71	12,83

([a]) Réf. ([1]), contre 13,31 et 13,65 calculés à partir de Réf. ([2]).

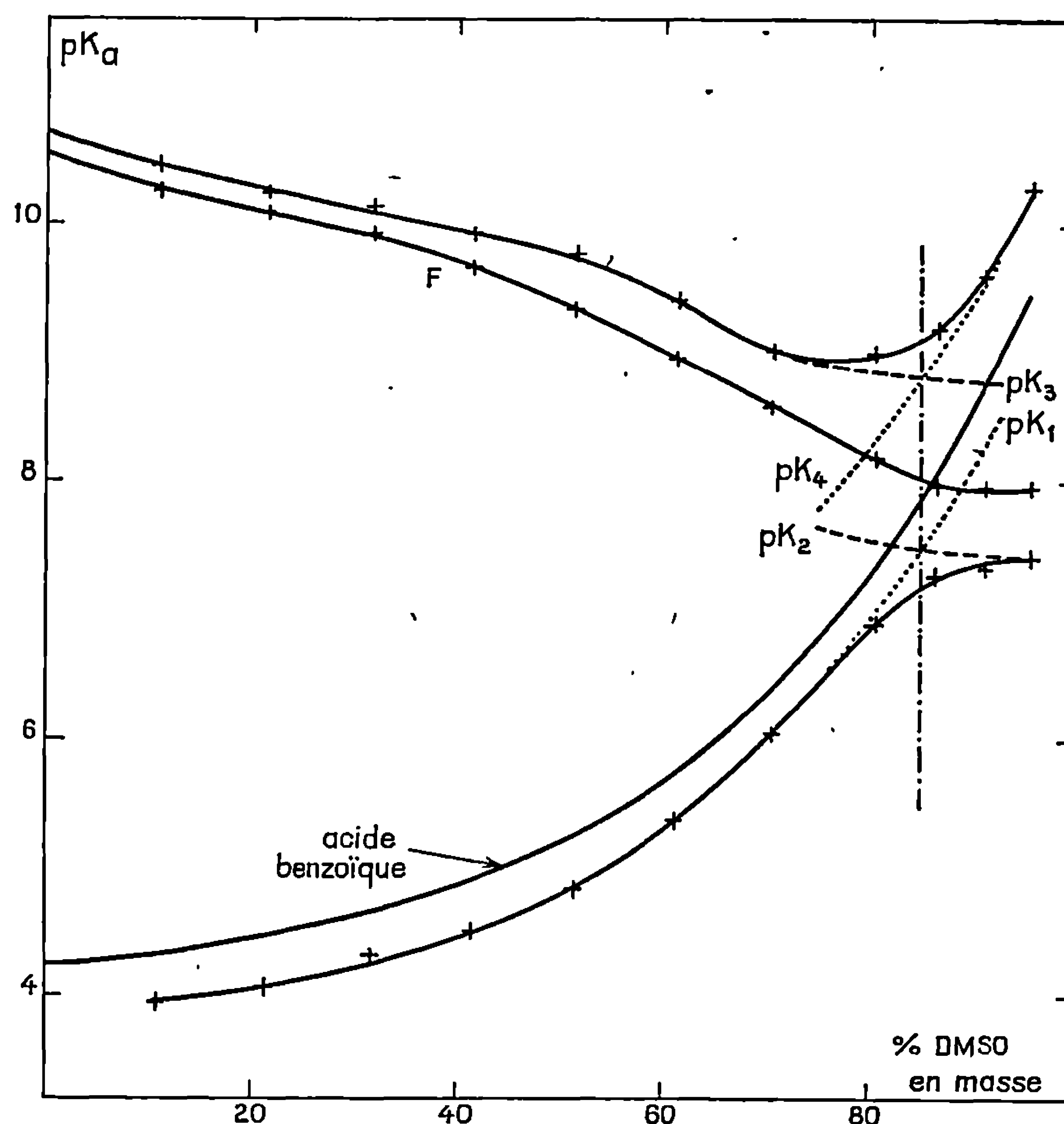
Selon la composition du mélange solvant utilisé et en fonction de la force des acidités considérées, les mesures ont été effectuées, soit spectrophotométriquement en suivant la variation du taux d'ionisation au moyen de solutions tamponnées ou au moyen de solutions de soude diluées, soit potentiométriquement à l'aide d'une électrode de verre précédemment étalonnée. On observe une bonne concordance entre les diverses séries de mesures et pour les acides dinitrés, les tracés $pK_a = f(\% \text{ DMSO})$ justifient les $pK_a^{H_2O}$ que nous avons précédemment déterminés dans les solutions d'hydroxydes alcalins [1]. L'étude des acides trinitrés exige des précautions particulières car, suivant les conditions expérimentales, des ionisations de nature antibasique peuvent interférer avec les ionisations protoniques. Dans les milieux riches en DMSO, les mesures sont notamment effectuées en utilisant des solutions stock préparées dans le DMSO pur, à partir des trinitrocarboxylates de potassium.

Alors que l'élévation de la teneur en DMSO des mélanges se caractérise par une diminution notable de l'acidité des acides carboxyliques et des phénols et à un degré moindre de celle des indoles [3], on ne remarque, dans les mêmes conditions, aucun abaissement de l'acidité du groupement aminé de ces indicateurs (tableau ci-contre). Au contraire, l'addition de DMSO s'accompagne d'une exaltation appréciable de cette acidité, particulièrement dans le cas des dérivés trinitrés. Ce phénomène, qui résulte de l'influence stabilisante exercée par les solvants dipolaires aprotiques tels que le DMSO sur les anions à charge très délocalisée comme les anions amidures de ce type [5], n'est pas sans incidence sur le comportement des acides trinitro-2.4.6 diphénylamine carboxyliques-4′ et -3′. Si on mesure potentiométriquement l'acidité du groupement —COOH de ces composés, on constate en effet que l'addition de DMSO réduit progressivement l'écart entre les pK relatifs à cette acidité d'une part et à celle du groupement >NH d'autre part et qu'au-dessus de 75 % environ de DMSO en masse, quatre espèces en équilibre suivant le schéma ci-dessous coexistent en solution : molécule M, monoanion carboxylate I_1, monoanion amidure I_2, dianion D.



Pour déterminer les quatre constantes vraies correspondantes, nous avons utilisé une méthode proposée avec succès par Mentre [6] lors d'une étude de composés zwittérioniques dans les mélanges eau-méthanol. Les résultats obtenus sont satisfaisants et permettent de compléter les diagrammes relatifs à l'influence du DMSO non seulement sur l'acidité

du groupement aminé des deux monoanions carboxylates I_1, mais aussi sur celle du groupement —COOH des deux molécules AH_2. De plus, ils conduisent à préciser, au-dessus de 75 % de DMSO en masse, les variations de l'acidité du groupement carboxylique des deux monoanions amidures I_2



et celle de l'acidité du groupement aminé des deux molécules AH_2. La figure ci-dessus relative à l'acide trinitro-2.4.6 diphénylamine carboxylique-3′ illustre le remarquable parallélisme qui caractérise les variations de ces acidités avec celles de la picrylaniline F ou de l'acide benzoïque et montre nettement qu'au-dessus de 90 % de DMSO en masse, ces composés deviennent des diacides dont les deux acidités sont à nouveau séparées mais dont la première correspond à l'ionisation du groupement aminé.

Les résultats permettent de préciser l'influence des substituants. Dans les milieux riches en DMSO, on constate en particulier que la présence du groupement $—COO^-$ en position -4′ ou -3′ affaiblit l'acidité du groupement aminé (contrairement à ce que l'on observe en milieu aqueux pour la position -4′) alors que, dans les mêmes conditions, les résultats

obtenus avec les dérivés trinitrés montrent qu'un groupement —COOH exerce un notable effet acidifiant.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) J. C. HALLE, F. TERRIER et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4549.
(2) K. BOWDEN, A. BUCKLEY et R. STEWART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 947.
(3) J. C. HALLE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(4) J. LELIÈVRE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(5) A. J. PARKER, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 1.
(6) R. GABORIAUD, I. MENTRE et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1093.

(*Laboratoire de Chimie IV, E. N. S. C. P.,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déplacements chimiques du* ^{13}C *en résonance magnétique nucléaire dans la série des* Δ-2-*thiazolines.* Note (*) de MM. Emile-Jean Vincent, Roger Phan-Tan-Luu, Jean Roggero et Jacques Metzger, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les déplacements chimiques du ^{13}C, en richesse naturelle de la thiazoline et de quelques-uns de ses dérivés alcoylés ont été mesurés ainsi que les constantes $J^{13}C$—H.

Nous avons établi les spectres de résonance de quelques composés hétéroatomiques de la série des Δ-2-thiazolines (numérotage du cycle S = 1, N = 3) :

— thiazoline;
— méthyl-2 thiazoline;
— méthyl-5 thiazoline;
— éthyl-2 méthyl-5 thiazoline.

Les spectres ont été relevés sur « HA 100 » avec une fréquence de 25,14 MHz. Les déplacements chimiques, exprimés en millionièmes du champ appliqué et comptés positivement vers les champs les plus forts, ont été mesurés par rapport au signal du ^{13}C, d'un échantillon de CS_2, enrichi en isotope ^{13}C, placé dans un capillaire coaxial du tube de 8 mm contenant la référence.

L'établissement du spectre a demandé l'utilisation d'un appareil à accumulation d'informations, chaque spectre est la somme de 60 à 160 passages selon les cas.

Nous constatons que les trois carbones du cycle thiazolinique sont nettement différenciés :

$$\delta\, ^{13}C_{(2)} = 36,6.10^{-6};$$
$$\delta\, ^{13}C_{(4)} = 128,9.10^{-6};$$
$$\delta\, ^{13}C_{(5)} = 161,9.10^{-6},$$

avec la particularisation très nette du carbone en position 2 qui est un carbone à hybridation de type sp_2.

Les effets de substitution par radicaux alcoyles sont nettement marqués et significativement différenciés; en effet, la substitution par un méthyle en position 2 apporte une variation de — $8,7.10^{-6}$ du déplacement chimique du $^{13}C_{(2)}$; par contre, la substitution d'un méthyle en position 5 provoque une variation de — 13.10^{-6} du déplacement chimique du $^{13}C_{(5)}$ (que la molécule soit ou non substituée en une autre position).

TABLEAU I.

	Carbone du cycle.			Carbone des substituants.		
Position	2.	4.	5.	2 (CH_2).	2 (CH_3).	5 (CH_3).
Thiazoline	36,6	128,9	161,9	–	–	–
Méthyl-2 thiazoline	27,9	128,7	158,9	–	173,9	–
Méthyl-5 thiazoline	37,3	121,4	149,5	–	–	171,5
Éthyl-2 méthyl-5 thiazoline	23,5	121,3	147,3	165,3	181,7	170,9

TABLEAU II.

Couplages $J_{^{13}C—H}$ (en Hz)
entre hydrogène et carbone porteur.

	Carbone du cycle.			Carbone des substituants.		
Position	2.	4.	5.	2 (CH_2).	2 (CH_3).	5 (CH_3).
Thiazoline	206,2	140,3	139,3	–	–	–
Méthyl-2 thiazoline	–	140,0	138,8	–	126,7	–
Méthyl-5 thiazoline	204,1	143,3	145,8	–	–	126,2
Éthyl-2 méthyl-5 thiazoline	–	143,8	143,8	126,7	126,2	125,7

TABLEAU III.

Couplages $J_{^{13}CH}$ *lointains* (en Hz).

	$C_{(2)}—H_{(4)}$.	$C_{(2)}—H_{(5)}$.	$C_{(4)}—H_{(5)}$.	$C_{(Me5)}—H_{(5)}$.
Thiazoline	8–9	3	17,6	–
Méthyl-2 thiazoline	7–9	3	–	–
Méthyl-5 thiazoline	10	3	16	9
Éthyl-2 méthyl-5 thiazoline	10–12	–	15	9

D'autre part, la différence de déplacement chimique entre les carbones en position 4 et 5 (environ 33.10^{-6}) va permettre de différencier ces deux positions au point de vue structural et en particulier d'apprécier l'influence des deux hétéroatomes voisins : S et N.

Nous avons étudié les déplacements chimiques du ^{13}C dans le cycle thiazolique et nous pouvons observer que le déplacement chimique caractéristique du ^{13}C en position 2 n'est pas sensiblement différent pour les deux molécules :

$\delta^{13}C_{(2)}$ thiazole $= 40{,}29.10^{-6}$; méthyl-2 thiazole $= 27{,}9.10^{-6}$;

$\delta^{13}C_{(2)}$ thiazoline $= 36{,}6.10^{-6}$; méthyl-2 thiazoline $= 28{,}5.10^{-6}$.

Ce résultat est en accord avec le fait que les carbones oléfiniques et aromatiques résonnent dans le même domaine et prouve que le sextet aromatique du thiazole n'apporte pratiquement pas de perturbation notable, par courant de cycle, au niveau des carbones du cycle.

Une étude plus approfondie est en cours qui a déjà permis d'établir d'intéressantes corrélations entre ces résultats et la structure et la géométrie de ces molécules.

(*) Séance du 4 mai 1970.

[1] J. Roggero, *Thèses Sciences*, Marseille, 1964.

[2] E. J. Vincent, R. Phan-Tan-Luu et J. Metzger, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 666.

(*Laboratoire associé au C.N.R.S.* n° 126,
Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
13-*Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence de la dissociation partielle de l'oxygène sur la structure des flammes de diffusion acétylène-oxygène-argon.* Note (*) de MM. **Jean Combourieu** et **Charles Falinower**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les profils de concentrations des espèces stables ont été déterminés dans les flammes de diffusion acétylène-oxygène-argon aux basses pressions. Les prélèvements sont effectués par des sondes en quartz et analysés avec un spectromètre de masse. La dissociation partielle de l'oxygène en atomes, produite par une décharge microondes, modifie profondément certains profils de concentrations.

La zone de réaction des flammes de diffusion est plus étendue que celle des flammes de prémélange. Les flammes de diffusion sont en effet contrôlées essentiellement par la diffusion des réactifs et par la dilution par les produits de la réaction et non par la combustion proprement dite qui

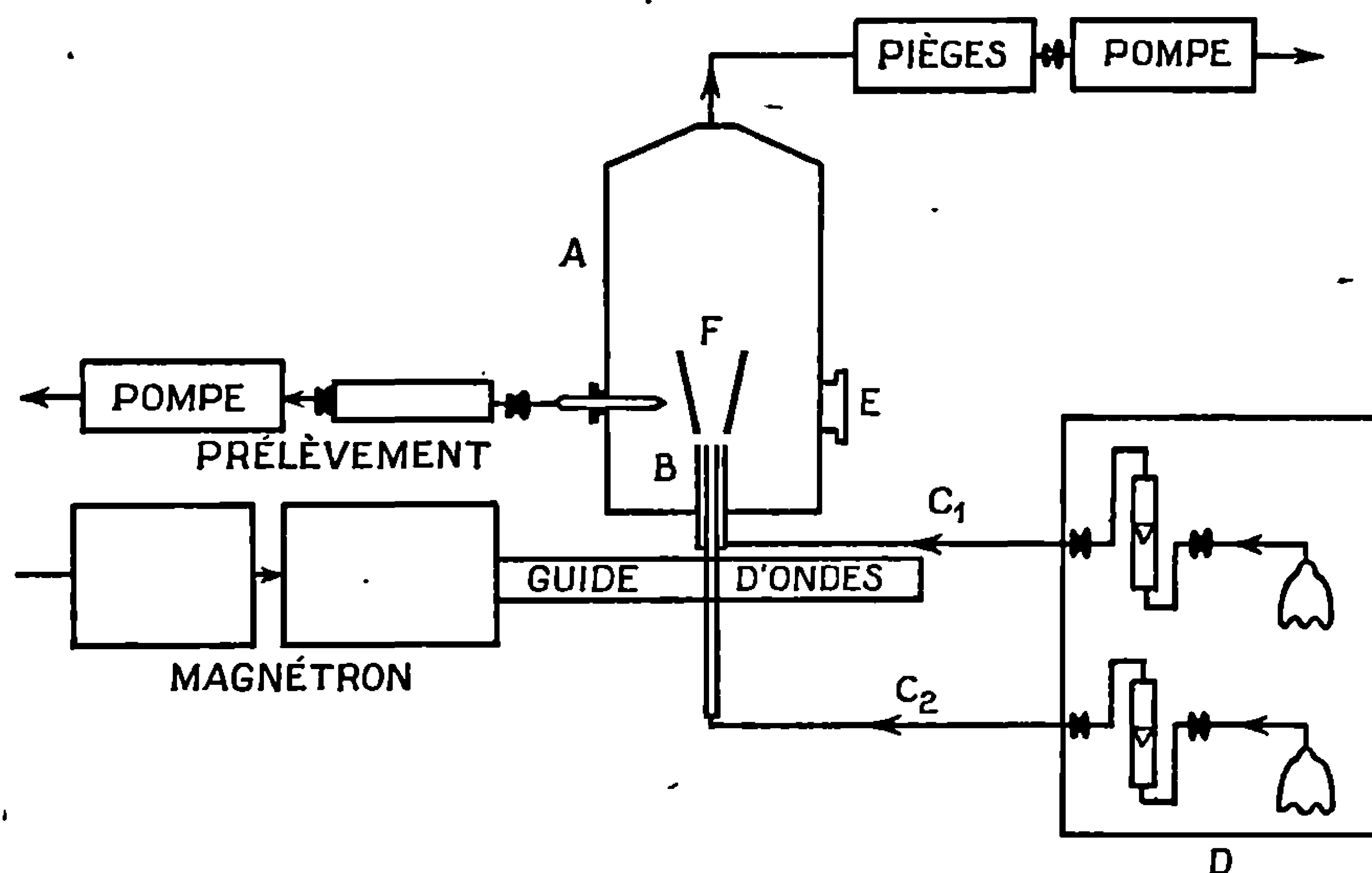


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

A, enceinte du brûleur; B, brûleur à diffusion; C_1, mélange combustible; C_2, mélange comburant; D, appareil de mesure des débits gazeux; E, fenêtre d'observation; F, flamme

est plus rapide. Le brûleur réalisé (*fig.* 1) pour l'étude de ces flammes aux basses pressions, répond aux conditions définies par Burke et Schumann [1]. Il est constitué par une enceinte en acier « inox » contenant le brûleur proprement dit et munie de fenêtres en quartz et de divers passages pour des sondes et des thermocouples. Le brûleur à diffusion se compose de deux

tubes en quartz exactement concentriques de 2 mm d'épaisseur et de 26 et 34 mm de diamètre intérieur. Le combustible est admis par le tube externe et le comburant par le tube interne, la longueur de ces tubes étant suffisante pour assurer un régime d'écoulement laminaire. Cet ensemble est complété par un groupe de pompage à grand débit et un appareil de contrôle des débits gazeux. On assure en général des vitesses linéaires d'écoulement identiques pour le combustible et le comburant à la bouche du brûleur. Le domaine de pression étudié avec ce brûleur va de quelques millimètres de mercure à 1/10 d'atmosphère environ.

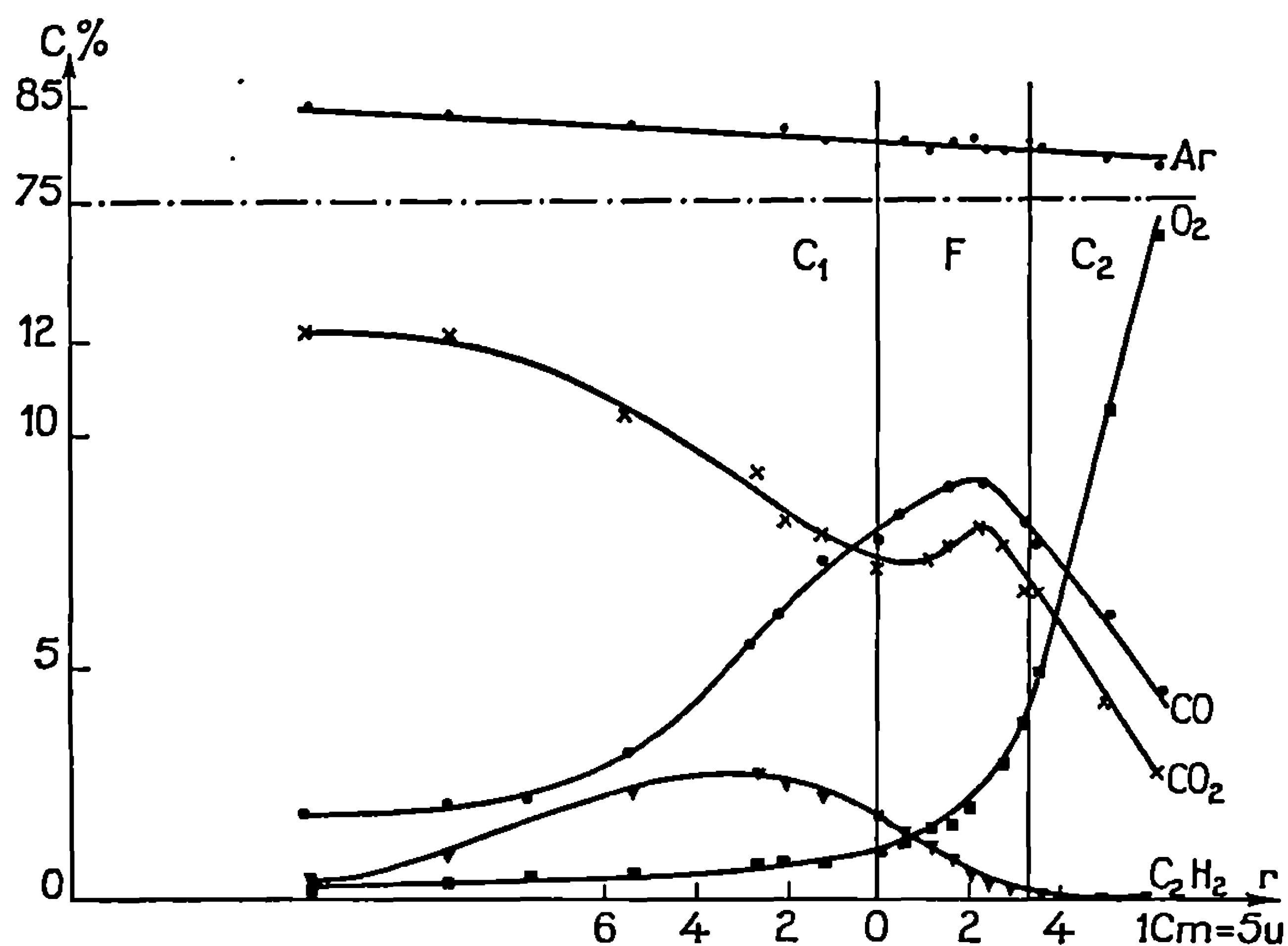


Fig. 2. — Structure d'une flamme de diffusion $C_2H_2/O_2/Ar$.
F, zone lumineuse C_1, côté mélange combustible; C_2, côté mélange comburant.

L'analyse des gaz se fait par prélèvements à l'aide d'une sonde effilée en quartz suivant la méthode mise au point par Fristrom et Westenberg (2). Les gaz au passage à travers l'orifice de la sonde sont trempés par chute brutale de pression et sont analysés par spectrométrie de masse. Les analyses sont effectuées à différentes hauteurs au-dessus du brûleur et en traversant complètement la zone lumineuse. La figure 2 montre les profils de concentrations à 15 mm au-dessus du brûleur, pour une flamme de diffusion $C_2H_2/O_2/Ar$ avec un rapport stœchiométrique acétylène/oxygène. L'acétylène et l'oxygène sont dilués par 75 % d'argon ce qui assure une vitesse linéaire d'écoulement identique.

On voit que CO et CO_2 présentent des maximums de concentration bien localisés dans la zone lumineuse plus près du comburant que du combustible et qu'ils diffusent de part et d'autre de celle-ci. Par contre dans cette zone les concentrations de C_2H_2 et O_2 chutent rapidement, ce qui indique dans chaque couche une combustion totale.

L'effet de la dissociation partielle de l'oxygène sur la structure de ces flammes de diffusion a été étudié parallèlement. Un magnétron de grande puissance (jusqu'à 2 kW) permet d'entretenir une décharge micro-ondes (2 450 MHz) en amont du brûleur dans le tube où s'écoule le mélange oxygène-argon. Ce tube traverse un guide d'ondes à section rectangulaire alimenté par le magnétron.

La flamme de diffusion « atomique » $C_2H_2/O_2/O/Ar$ ainsi obtenue présente une certaine turbulence au voisinage du sommet et reste laminaire sur

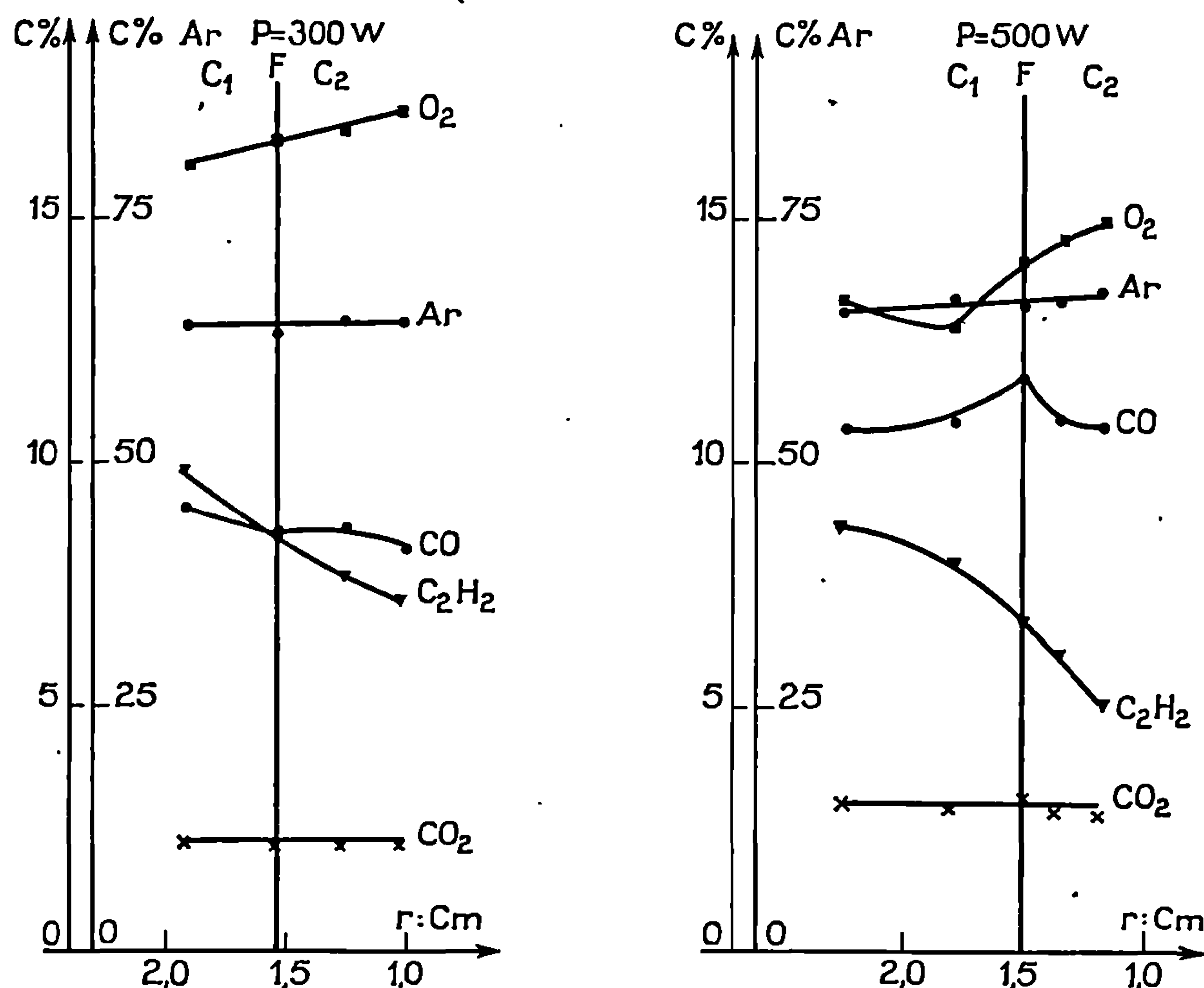


Fig. 3. — Structure d'une flamme de diffusion « atomique » $C_2H_2/O_2/O/Ar$.
F, zone lumineuse; C_1, côté combustible; C_2, côté mélange comburant.

la plus grande partie de sa hauteur. La figure 3 montre des profils de concentrations au même niveau que précédemment pour deux puissances différentes de la décharge, c'est-à-dire deux taux différents de dissociation.

On constate que le carbone de C_2H_2 brûlé dans la flamme de diffusion atomique apparaît essentiellement sous forme de CO, tandis que le CO_2 formé est en très forte diminution par rapport à la flamme moléculaire. Les vitesses de combustion de l'acétylène et de formation de l'oxyde de carbone augmentent avec la puissance de la décharge.

Parallèlement à ces analyses, une étude spectroscopique est effectuée afin de comparer les profils des intensités d'émission des espèces excitées (OH, CH, C_2, ...), à travers la flamme moléculaire et la flamme « atomique ».

Les profils de température sont également déterminés à l'aide de microthermocouples pour ces deux types de flammes. La concentration en atomes d'oxygène est déterminée par titration chimique. Cette étude comparative a pour but en particulier d'essayer de préciser le rôle des espèces atomiques et radicalaires, et éventuellement des espèces excitées dans le mécanisme de combustion de l'acétylène.

(*) Séance du 4 mai 1970.

(1) S. P. BURKE et T. E. W. SCHUMANN, *First Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1928, p. 2.

(2) R. M. FRISTROM et A. A. WESTENBERG, *Flame structure*, Mc Graw Hill, 1965, p. 180.

(Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures, C.N.R.S., 45-Orléans-la-Source, Loiret et Faculté des Sciences d'Orléans.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une nouvelle conception du potentiel électrochimique.*
Note (*) de M. **Viačeslav Harff**, transmise par M. Georges Champetier.

La comparaison de la formule classique de $\tilde{\mu}$ et celle déduite dans les Notes précédentes ([1]) montre, que au terme électrique de la première il faut substituer deux termes d'une valeur égale mais de provenance énergétique essentiellement différente.

L'analyse thermodynamique des systèmes à nombre variable des particules chargées conduit à la constatation que le potentiel électrochimique habituellement utilisé sous les formes

(1) $$\tilde{\mu} = \mu + ze\varphi,$$

(1') $$\tilde{\mu} = \mu + ze(\chi + \psi) = (\mu + ze\chi) + ze\psi = \mu^0 + ze\psi \quad ([2])$$

ne caractérise pas correctement l'état énergétique de la particule. En effet, la définition (1) est fondée sur l'hypothèse que le potentiel chimique μ est un paramètre qui, pour une température et pour une pression données, ne dépend que de la composition chimique de la phase [Guggenheim ([3])], tandis que la définition de $\tilde{\mu}$ d'après l'égalité (1'), où cette hypothèse sur la constance de μ (et de μ^0) est maintenue, suppose en outre que le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$ peut être défini, sans ambiguïté, comme le travail d'extraction, ce dernier étant égal à $-\mu^0 = -(\mu + ze\chi)$ ou à $-(\mu^0 + ze\psi)$, si la phase n'est pas électriquement neutre [Lange ([4])].

L'hypothèse n'est pas bien compatible avec le fait que les niveaux énergétiques sont influencés, en général, par le potentiel électrostatique. L'évaluation directe du terme électrostatique de l'enthalpie libre due aux particules chargées conduit à l'expression ([1]) :

(2) $$\tilde{\mu} = \dot{\mu} + \varepsilon_{\text{él-st}}(\psi) = \dot{\mu} + \frac{1}{2} ez\psi,$$

où le deuxième terme caractérise, à l'échelle macroscopique, l'énergie électrostatique par particule. Les valeurs globales du potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$, figurant dans les formules (1), (1') et (2), sont naturellement les mêmes, mais le terme $ze\psi$ dans la formule (1'), interprété habituellement comme étant entièrement d'origine électrique est en réalité pour moitié de la nature d'un potentiel chimique. Compte tenu que les niveaux énergétiques dans la phase se modifient en fonction du potentiel appliqué il est évident que $\dot{\mu}$ dans l'expression (2) dépend du potentiel électrostatique. En comparant (1') et (2) on voit qu'au terme électrique de la formule (1') il faut substituer deux termes d'une valeur égale. Cette substitution est indispensable étant donné que la provenance énergétique de

chacun de ces deux termes est essentiellement différente : l'un représente l'énergie du champ électrostatique des particules chargées, tandis que l'autre terme exprime l'énergie dont la nature est celle de l'énergie de cohésion.

L'incorporation et l'extraction des charges doit être un processus réversible, effectué à une température constante. Pour réaliser ce processus il faut s'imaginer que le corps (ou la phase) à étudier, initialement électriquement neutre, est mis successivement en contact avec l'un (ou l'une) des N corps (ou phases) identique à lui, N étant très grand, chacun des

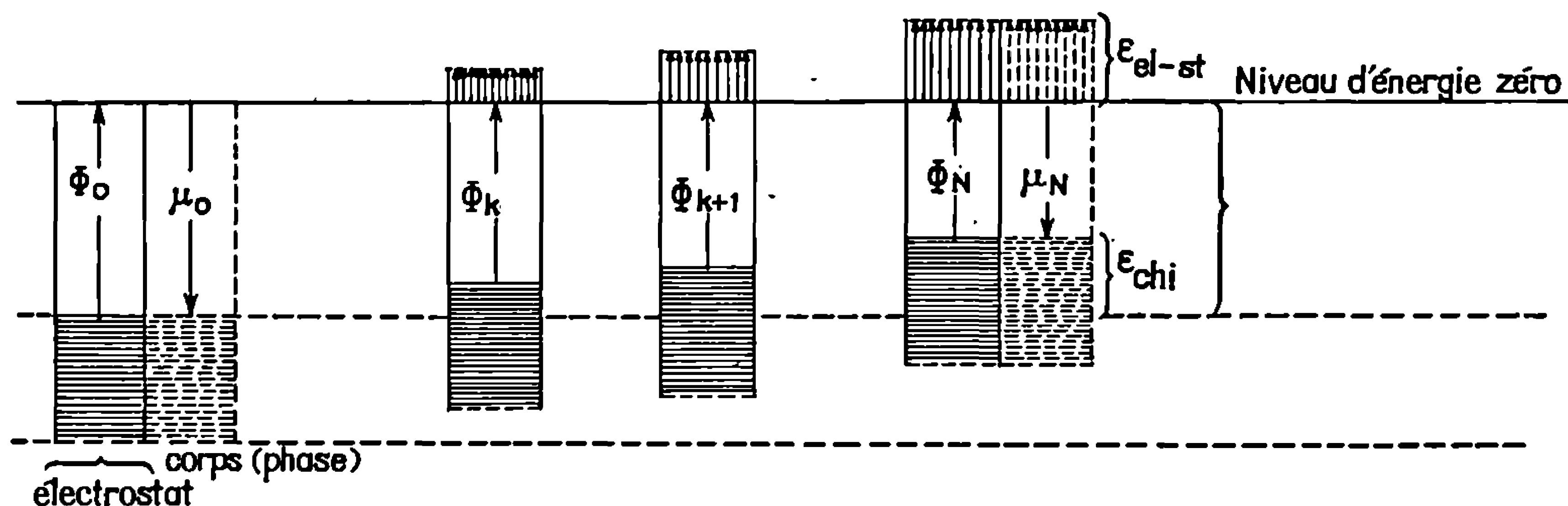


Schéma d'un processus de charge réversible.

Φ : travail de sortie thermodynamique;

μ : potentiel chimique;

$\varepsilon_{\text{él-st}}$: énergie électrostatique;

$\varepsilon_{\text{chim}}$: variation du potentiel chimique.

corps (phase) de la série étant placé à un potentiel infiniment voisin de celui du précédent (figure ci-dessus). Ces « électrostats » jouent ici un rôle semblable à celui des « thermostats » utilisés en thermodynamique pour l'échange réversible de chaleur. De cette manière, à chaque contact avec un « électrostat », un nombre des particules chargées passent dans le corps à étudier (ou inversement s'il s'agit du processus de la décharge) où elles occupent les niveaux correspondant à leur énergie. La variation de profondeur de ces niveaux est exactement la même que la variation d'énergie électrostatique sous l'action des charges apportées, d'où une même valeur d'élévation du fond du puits énergétique, ou, ce qui revient au même, une même valeur de la variation du potentiel chimique

(3) $$\varepsilon_{\text{chim}} = \varepsilon_{\text{él-st}}(\psi) = \frac{1}{2} ze\psi.$$

Compte tenu de (3), la comparaison de (2) et (1') donne

(4) $$\mu = \mu^0 + \varepsilon_{\text{chim}}(\psi),$$

où μ^0 est le potentiel chimique « réel » correspondant à la particule dans la phase à l'état d'électroneutralité et $\varepsilon_{\text{chim}} = 1/2\, ze\psi$ est le terme variable du potentiel chimique.

Ainsi, la représentation de l'énergie de la particule chargée par la somme de deux termes, $\dot{\mu}$ et $\varepsilon_{\text{él-st}} = 1/2\, ze\psi$ [formule (2)], n'a rien d'arbitraire : elle est dictée par la nature même du phénomène de conversion de l'énergie.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1657; 269, série C, 1969, p. 1352.

(2) φ, potentiel « interne »; χ, potentiel dû aux dipôles superficiels; ψ, potentiel « externe »; μ^0, potentiel chimique « réel ».

(3) *Thermodynamics*, 3e éd., chap. 9.

(4) *Thermodynamische Elektrochemie*, Heidelberg, 1962, chap. 2.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Remarques pour l'analyse graphique des pics de l'électro-réduction irréversible en régime potentiodynamique des oxydes superficiels formés anodiquement sur les métaux nobles.* Note (*) de M. **Jean Clavilier**, présentée par M. Georges Champetier.

De l'équation donnant la densité de courant en fonction du temps ou de la polarisation correspondant à la réduction irréversible d'un composé superficiel formant une couche monoatomique, on déduit une méthode d'analyse graphique immédiate des pics qui fournit un critère d'irréversibilité et différents moyens d'évaluer le produit du coefficient de transfert par le nombre d'électrons échangés, pour la réaction considérée, en différents points de la courbe et de choisir les méthodes les plus précises.

La théorie des courbes intensité-potentiel de l'oxydation ou de la réduction électrochimique en régime potentiodynamique d'une espèce électroactive présente en couche mince, sur un support inerte, telle que son activité soit considérée comme variable avec l'avancement de la réaction, est bien illustrée par l'électroréduction des oxydes superficiels formés anodiquement sur les métaux nobles. Différents aspects électrochimiques de cette question ont été analysés [(1) à (4)]. Dans cette Note, nous n'envisageons que la réduction irréversible, réaction du premier ordre dont l'énergie d'activation est indépendante du recouvrement de l'électrode. Les conditions exigées par ce cas particulier sont remplies lors de la réduction électrochimique d'un oxyde superficiel formé sur de l'or ou du palladium au contact d'une solution aqueuse de sulfate de potassium neutre non tamponnée et fortement agitée.

La réaction de réduction est considérée comme une réaction homogène dans une phase à deux dimensions dont seule la vitesse

$$(1) \qquad -\frac{dN(t)}{dt} = k\,N(t)$$

détermine le courant observé. $N(t)$ est la concentration superficielle à l'instant (t) exprimée en mole.cm^{-2} et k la constante de vitesse en s^{-1} est liée à la polarisation par

$$(2) \qquad k = k_0 \exp - \frac{\alpha n F}{RT} E(t),$$

α, n, F, R, T ont leur signification habituelle. La polarisation $E(t)$ en régime potentiodynamique étant de la forme

$$(3) \qquad E(t) = E_0 - vt,$$

E_0 est la valeur de la polarisation à l'instant initial, le signe moins correspond à une variation cathodique de $E(t)$, v la vitesse d'exploration du domaine de polarisation s'exprime en V.s^{-1}.

Dans ces conditions, on a montré [1] à [3] que le courant de réduction décrivait un pic dissymétrique dont le potentiel du maximum (E_m) est donné par

$$E_m = \frac{RT}{\alpha n F}\left(\text{Log}\,\frac{k_0 RT}{\alpha n F} - \text{Log}\,v\right). \tag{4}$$

Cette relation linéaire entre E_m et $\text{Log}\,v$ constitue un premier critère d'irréversibilité applicable aux cas expérimentaux étudiés, la pente fournit une valeur du produit αn.

Il est commode d'exprimer [2] la concentration superficielle et la densité de courant instantanées en prenant E_m pour origine des potentiels en posant

$$E_m - E(t) = V(t). \tag{5}$$

On obtient

$$N(t) = N_0 \exp\left[-e^{\frac{\alpha n F}{RT} V(t)}\right], \tag{6}$$

d'où l'on tire comme critère d'irréversibilité le rapport entre la concentration (N_m) présente au maximum du courant à la quantité initiale N_0 [la vérification de (7) nécessite deux intégrations indépendantes, la précision dépendra fortement de la détermination de E_m] :

$$N_m = \frac{N_0}{e} \tag{7}$$

et

$$i(t) = \frac{\alpha n^2 F^2 N_0 v}{RT} \exp\left[-e^{\frac{\alpha n F}{RT} V(t)}\right] \exp \frac{\alpha n F}{RT} V(t) \tag{8}$$

avec pour valeur de la densité de courant maximal (i_m) :

$$i_m = \frac{\alpha n^2 F^2 N_0 v}{RTe} \# 0{,}368\,\frac{\alpha n^2 F^2 N_0 v}{RT}. \tag{9}$$

L'étude de la relation (8) permet d'obtenir de nouvelles relations caractérisant la forme du pic (hauteur, asymétrie, inflexions) permettant d'exploiter directement par des méthodes graphiques simples les courbes intensité-potentiel.

Envisageons successivement les fonctions di/dV et d^2i/dV^2 calculées en posant

$$e^{\frac{\alpha n F}{RT} V} = Z, \tag{10}$$

$$\frac{di}{dV} = \frac{\alpha^2 n^3 F^3 N_0 v}{(RT)^2} Z(Z-1)\exp(-Z), \tag{11}$$

$$\frac{d^2 i}{dV^2} = \frac{\alpha^3 n^4 F^4 N_0 v}{(RT)^3} Z(Z^2 - 3Z + 1)\exp(-Z), \tag{12}$$

les abscisses des points d'inflexion V_1 et V_2 ou E_1 et E_2 sont solutions de

$$\frac{d^2 i}{dV^2} = 0 \tag{13}$$

de (10) et de (5). On remarque que les solutions Z_1 et Z_2 de (13) satisfont à la condition $Z_1 Z_2 = 1$, donc d'après (10) les valeurs de V_1 et V_2 sont symétriques par rapport au potentiel du courant maximal :

$$\begin{cases} V_1 = E_m - E_1 \# \ \ 0{,}963 \dfrac{RT}{\alpha n F}, \\ V_2 = E_m - E_2 \# - 0{,}963 \dfrac{RT}{\alpha n F}. \end{cases} \tag{14}$$

On peut alors définir la largeur du pic par

$$V_1 - V_2 = E_2 - E_1 = 1{,}926 \frac{RT}{\alpha n F}. \tag{15}$$

Mais il est difficile de déterminer les points d'inflexions, les relations suivantes permettent de les construire sur la courbe avec une plus grande précision. Pour cela les courants aux points d'inflexions i_1 et i_2 sont calculés par (8) avec les solutions exactes de (13) et comparés au courant maximal (9) i_m :

$$\begin{cases} i_1 \# 0{,}1915 \dfrac{\alpha n^2 F^2 N_0 v}{RT} \# 0{,}52\, i_m, \\ i_2 \# 0{,}261 \dfrac{\alpha n^2 F^2 N_0 v}{RT} \# 0{,}71\, i_m. \end{cases} \tag{16}$$

En utilisant les relations (16) on peut alors construire E_1 et E_2 et utiliser (15) pour calculer αn.

Les pentes des tangentes d'inflexion sont données par la relation (11) :

$$\begin{cases} P_1 = 0{,}310 \dfrac{\alpha^2 n^3 F^3 N_0 v}{(RT)^2}, \\ P_2 = -0{,}161 \dfrac{\alpha^2 n^3 F^3 N_0 v}{(RT)^2}. \end{cases} \tag{17}$$

On déduit des relations (17) un nouveau critère d'irréversibilité lié à la dissymétrie du pic analogue au critère (7) ne faisant appel qu'à la construction des tangentes d'inflexion :

$$\frac{P_1}{P_2} \# - 1{,}935. \tag{18}$$

En combinant (17) et (9) on tire des relations donnant αn à partir de l'évaluation des pentes et de la hauteur du pic :

$$\begin{cases} \dfrac{P_1}{i_m} \# 0{,}845 \dfrac{\alpha n F}{RT}, \\ \dfrac{P_2}{i_m} \# - 0{,}437 \dfrac{\alpha n F}{RT}. \end{cases} \tag{19}$$

Enfin pour les valeurs très anodiques par rapport à E_m l'expression (8) peut être mise sous la forme simplifiée :

$$\text{Log}\, i(t) = \text{Log}\frac{\alpha n^2 F^2 N_0 v}{RT} + \frac{\alpha n F}{RT}[E_m - E(t)]; \qquad (20)$$

de cette relation on tire une valeur de αn au début de la réduction mais il faut éliminer le courant capacitif qui est alors une fraction importante du courant mesuré.

Sans hypothèse complémentaire sur le type d'oxyde réduit, on ne peut dissocier α et n car on ne mesure jamais N ou N_0 mais une quantité d'électricité équivalente $q_0 = nN_0$, c'est cette quantité expérimentale qu'on est obligé d'introduire dans les équations, α et n y apparaissent alors toujours sous forme de produit et au même degré.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) S. Srinivasan et E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 11, 1966, p. 321.
(2) A. G. Voloshin, *Elektrokhim.*, 3, 1967, p. 924.
(3) P. Stonehart, *Electrochim. Acta*, 13, 1968, p. 1789.
(4) J. M. Hale et R. Greef, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 1409.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.*,
1, *place Aristide-Briand*,
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine*.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence et analyses rotationnelles de nouvelles bandes du radical* PO *dans le domaine visible.* Note (*) de

MM. **Bernard Coquart, Ngo Tuan Anh, Claude Couet** et **Henri Guenebaut**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse rotationnelle des bandes (v', 0), (v', 1) et (v', 2) d'une transition $^2\Sigma$ — $B^2\Sigma$ de PO est effectuée. L'appartenance du niveau v' de l'état supérieur, soit à un nouvel état électronique dénommé M de PO, soit à l'état $G^2\Sigma$ dont il constituerait le niveau $v'+1$ est discutée. La constante B_v est peu différente de 0,733 cm⁻¹. Trois autres bandes (v', 0), (v', 1) et (v', 2) d'une nouvelle transition $L^2\Sigma$ — $B^2\Sigma$ sont observées. Les analyses rotationnelles réalisées sur les deux premières bandes montrent que tous les niveaux rotationnels sont perturbés.

Poursuivant notre étude du spectre de PO dans le domaine 3 800-5 000 Å [1], nous avons observé de nouvelles bandes sous une dispersion moyenne de 0,6 à 0,7 Å/mm et effectué l'analyse rotationnelle de cinq d'entre elles. Ces bandes appartiennent à deux systèmes distincts que nous allons présenter séparément.

Un premier groupe de trois bandes sans sens de dégradation prononcé et dont les origines calculées se situent respectivement à 3 730,07, 3 895,37 et 4 071,48 Å a fait l'objet d'une analyse de structure fine.

Celle-ci a montré que la transition responsable est du type $^2\Sigma$ — $^2\Sigma$. L'état inférieur comme dans tous les cas précédents [(1) à (4)] est l'état $B^2\Sigma$

Tableau I.

Identifications rotationnelles de trois bandes du système $M^2\Sigma$ — $B^2\Sigma$ (*).

N.	Bande (v', 0). R.	Bande (v', 0). P.	Bande (v', 1). R.	Bande (v', 1). P.	Bande (v', 2). R.	Bande (v', 2). P.
1.....	26 804,76	–	25 667,17	–	24 557,20	–
2.....	805,97	26 798,85	668,56	25 661,30	558,47	24 551,27
3.....	807,27	797,15	670,02	659,84	560,01	549,68
4.....	808,56	795,43	671,40	658,33	561,45	548,41
5.....	809,96	793,88	672,89	656,85	563,03	546,96
6.....	811,29	792,22	674,35	655,32	564,68	545,65
7.....	812,70	790,63	675,83	653,84	566,17	544,20
8.....	813,88	788,96	677,23	652,36	567,76	542,87
9.....	815,31	787,39	678,76	650,89	569,43	541,57
10.....	816,66	785,77	680,33	649,44	571,13	540,28
11.....	818,71	784,26	681,84	647,99	572,89	539,05
12.....	819,29	782,56	683,41	646,56	574,66	537,82
13.....	820,65	781,25	684,87	645,18	576,42	536,72
14.....	822,37	779,28	686,41	643,95	578,09	535,63
15.....	–	777,68	–	642,37	–	534,43
16.....	–	775,88	–	640,98	–	533,43

(*) Dans l'hypothèse où le niveau v'(M) observé appartiendrait à l'état G, il constituerait le niveau $v'+1$ (G).

mettant en jeu les niveaux $v = 0$, 1 et 2. L'état supérieur est un état $^2\Sigma$ dont nous n'avons observé que les 15 premiers niveaux de rotation du seul niveau vibrationnel caractérisé. La structure rotationnelle s'arrête brutalement au-delà de $N = 15$ de l'état supérieur. La constante $B_{v'}$, calculée à partir des relations de combinaison habituelles, pour le niveau vibrationnel de l'état supérieur, garde une valeur sensiblement constante de 0,733 cm^{-1}, ce qui semble indiquer que les niveaux rotationnels observés ne sont pas perturbés.

Nos identifications rotationnelles pour ces trois bandes sont regroupées dans le tableau I.

Le niveau vibrationnel caractérisé pour l'état supérieur de ces transitions peut être attribué :

— soit à un nouvel état électronique $^2\Sigma$ de PO dénommé M;

— soit à un état $^2\Sigma$ déjà mis en évidence lors de nos études précédentes; dans ce cas, nous pensons qu'il est possible de le rattacher à l'état $G^2\Sigma$ (²) dont il constituerait le niveau $v' + 1$.

Avec cette hypothèse, nous avons dressé un schéma vibrationnel de Deslandres (tableau II) à partir des origines calculées des bandes (v', 0) et (v', 1) du système G — B et des trois nouvelles bandes. Ce schéma conduit à un $\Delta G_{v'+1/2}$ de 1329,3 cm^{-1}.

TABLEAU II.

Schéma de Deslandres pour la transition $G^2\Sigma - B^2\Sigma$ *dans l'hypothèse où le niveau* v'(M) *constitue le niveau* $v' + 1$(G).

v'. v''	0.	$\Delta G''_{1/2}$.	1.	$\Delta G''_{3/2}$.	2.
v'	25 472,20	(1 137,38)	24 334,82	–	–
$\Delta G'_{v'+\frac{1}{2}}$	(1 329,35)	–	(1 329,38)	–	–
$v' + 1$	26 801,55	(1 137,35)	25 664,20	(1 110,02)	24 554,18

Cependant il faut signaler :

a. que le niveau v' de G est perturbé, par conséquent le ΔG obtenu correspond très probablement à une valeur perturbée;

b. que la constante $B_{v'+1}$ est supérieure à $B_{v'}$ pour les 15 premiers niveaux rotationnels observés; ceci paraît compatible avec le fait que le niveau v' soit perturbé. On peut en effet envisager qu'en l'absence de perturbation la constante $\Delta G_{v'+1/2}$ serait différente et que la constante $B_{v'}$ aurait une valeur supérieure à celle de $B_{v'+1}$.

Un deuxième groupe de trois bandes dégradées vers le rouge, beaucoup moins intenses, a été mis en évidence; deux seules ont fait l'objet d'une analyse rotationnelle. Les têtes formées par les branches R sont situées respectivement à 3 877,49, 4 055,71 et 4 246,14 Å.

Les branches P et R présentent l'aspect caractéristique d'une transition faisant intervenir un dédoublement de spin γ (états $^2\Sigma$) ou un dédou-

TABLEAU III.

Identifications rotationnelles de deux bandes du système $L^2\Sigma - B^2\Sigma$.

<table>
<tr><th></th><th colspan="4">Bande (v', 0).</th></tr>
<tr><th>N.</th><th>R₁.</th><th>R₂.</th><th>P₁.</th><th>P₂.</th></tr>
<tr><td>22</td><td colspan="2">25 782,56</td><td colspan="2">–</td></tr>
<tr><td>23</td><td colspan="2">781,94</td><td colspan="2">–</td></tr>
<tr><td>24</td><td colspan="2">780,49</td><td colspan="2">25 712,98</td></tr>
<tr><td>25</td><td colspan="2">778,70</td><td>25 709,34</td><td>25 708,98</td></tr>
<tr><td>26</td><td>25 776,82</td><td>25 776,49</td><td colspan="2">705,03</td></tr>
<tr><td>27</td><td>774,38</td><td>774,15</td><td>700,28</td><td>700,06</td></tr>
<tr><td>28</td><td>771,66</td><td>771,34</td><td>695,37</td><td>695,16</td></tr>
<tr><td>29</td><td>768,52</td><td>768,21</td><td>690,12</td><td>689,76</td></tr>
<tr><td>30</td><td>764,93</td><td>764,61</td><td>684,35</td><td>684,07</td></tr>
<tr><td>31</td><td>760,96</td><td>760,55</td><td>678,38</td><td>677,98</td></tr>
<tr><td>32</td><td>756,52</td><td>756,10</td><td>671,81</td><td>671,40</td></tr>
<tr><td>33</td><td>751,72</td><td>751,04</td><td>665,09</td><td>664,51</td></tr>
<tr><td>34</td><td></td><td></td><td>657,56</td><td>656,85</td></tr>
<tr><td>35</td><td></td><td></td><td>649,69</td><td>649,44</td></tr>
</table>

<table>
<tr><th></th><th colspan="4">Bande (v', 1).</th></tr>
<tr><th>N.</th><th>R₁.</th><th>R₂.</th><th>P₁.</th><th>P₂.</th></tr>
<tr><td>22</td><td colspan="2">24 649,60</td><td>–</td><td>–</td></tr>
<tr><td>23</td><td colspan="2">649,40</td><td>–</td><td>–</td></tr>
<tr><td>24</td><td colspan="2">648,35</td><td>24 580,91</td><td>24 580,45</td></tr>
<tr><td>25</td><td>24 647,12</td><td>24 646,78</td><td>577,67</td><td>577,31</td></tr>
<tr><td>26</td><td>645,51</td><td>645,20</td><td colspan="2">573,76</td></tr>
<tr><td>27</td><td>643,65</td><td>643,36</td><td>569,44</td><td>568,75</td></tr>
<tr><td>28</td><td>641,37</td><td>641,11</td><td>565,15</td><td>564,68</td></tr>
<tr><td>29</td><td>638,79</td><td>638,45</td><td>560,40</td><td>560,01</td></tr>
<tr><td>30</td><td>635,74</td><td>635,43</td><td>555,02</td><td>554,79</td></tr>
<tr><td>31</td><td>632,35</td><td>631,90</td><td>549,68</td><td>549,22</td></tr>
<tr><td>32</td><td colspan="2">628,42</td><td>543,70</td><td>543,48</td></tr>
<tr><td>33</td><td colspan="2">624,11</td><td colspan="2">537,35</td></tr>
<tr><td>34</td><td colspan="2"></td><td colspan="2">530,61</td></tr>
<tr><td>35</td><td colspan="2"></td><td colspan="2">523,39</td></tr>
</table>

blement Λ (états $^2\Pi$). La détermination des $\Delta G''$ et des constantes B''_v montre que l'état inférieur est l'état $B^2\Sigma$ pour lequel la transition fait intervenir les niveaux $v = 0$, 1 et 2.

L'absence de branche Q laisse penser que l'état supérieur est un état $^2\Sigma$ dénommé L, pour lequel nous n'avons caractérisé que les niveaux N = 23 à N = 34 de l'unique niveau vibrationnel observé. Tous ces niveaux sont perturbés, la valeur de la constante $B_{v'}$ passe de 0,688 cm^{-1} à N = 24 à 0,646 cm^{-1} à N = 33. Nos identifications rotationnelles sont regroupées sur le tableau III.

Les dédoublements observés conduisent à une valeur de γ sans signification étant donné les fortes interactions subies par les niveaux rotationnels de l'état supérieur.

Le problème des perturbations subies par l'ensemble des états caractérisés dans ce domaine que nous étudions actuellement, nous permettra de donner une valeur significative à toutes ces constantes.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) B. Coquart, Ngo Tuan Anh, C. Couet et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 1242.

(2) B. Coquart, Ngo Tuan Anh, C. Couet et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 150.

(3) B. Coquart, Ngo Tuan Anh, C. Couet et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 776.

(4) B. Coquart, Ngo Tuan Anh, C. Couet et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 1227.

(Laboratoire de Chimie physique, Spectroscopie et Structure moléculaire, Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, 51-Reims, Marne.)

SPECTROCHIMIE. — *Équilibre thermodynamique local dans les arcs électriques contenant du lanthane et des sels minéraux.* Note (*) de Mlle **Jelisaveta Antic** et M. **Paul Caro**, présentée par M. Alfred Kastler.

La température et la pression d'électrons sont mesurées pour des arcs électriques au graphite contenant des sels minéraux et du lanthane. L'équilibre d'ionisation du lanthane est calculé à partir de ces valeurs et comparé aux mesures expérimentales. Un accord convenable est trouvé, ce qui permet de proposer l'existence d'un état d'équilibre thermodynamique local au moins pour les atomes neutres et ionisés excités autour de 31 000 cm^{-1}.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions signalé les variations d'intensité du spectre du lanthane excité dans l'arc au graphite pour différentes matrices minérales (tampons spectroscopiques). Ces variations avaient pu être reliées aux températures apparentes calculées d'après les rapports d'intensité de raies du spectre de La II.

Dans de nouvelles séries d'expériences, nous avons mesuré la température au moyen de couples de raies de Zn I, et la pression d'électron au moyen de couples de raies Mg II/Mg I. Le spectre du lanthane (molécule LaO, La I, La II) a été étudié en fonction des variables T_{Zn} et p_e. Les matrices utilisées sont une série d'halogénures minéraux : NaCl, KCl, RbCl, $CaCl_2$, NaF, CaF_2 et la série correspondante des sulfates (Na, K, Rb, Ca). Les matrices contiennent 1 % en poids de La_2O_3 et sont mélangées à du graphite en poudre (1-1). 5 % de ZnO et 0,5 % de $MgSO_4$ sont ajoutés au mélange. L'arc est à couche anodique, l'intensité du courant de 7 A, et toutes les conditions égales dans les expériences. L'atmosphère gazeuse est le gaz carbonique CO_2.

Le spectrographe utilisé est un « Jarrell-Ash » à 590 traits/mm dans le premier ordre.

La température est mesurée pour chaque spectre correspondant à une pose de 10 s au moyen du rapport d'intensité de raies de Zn I ([2]) :

$\lambda_A = 3\,072,06$ Å ; $4p\,^3P_2^0\,(32\,890,32\ cm^{-1}) - 6s\,^3S_1\,(65\,432,32\ cm^{-1} = V_A)$;

$\lambda_B = 3\,075,9$ Å ; $4s^2\,{}^1S_0\,(0) - 4p\,^3P_1^0\,(32\,501,39\ cm^{-1} = V_B)$.

La température est donnée par la formule

$$T_{Zn} = \frac{5\,040\,(V_A - V_B)}{\log \frac{(gA)_A}{(gA)_B} - \log \frac{\lambda_A}{\lambda_B} + \log \frac{I_B}{I_A}},$$

T en degrés Kelvin, V_A, V_B en électrons-volts, (gA) probabilité de transition, ce qui conduit pratiquement à

$$T^0_{Zn}\,(K) = \frac{20\,510}{2,580 + \log \frac{I\,Zn\,3\,076}{I\,Zn\,3\,072}}.$$

La pression d'électron est mesurée ([2]) au moyen des rapports d'intensité des raies du magnésium :

Mg II : $\lambda = 2\,795,5$ Å ; potentiel d'excitation : 4,41 eV,

Mg I : $\lambda = 2\,779,8$ Å ; potentiel d'excitation : 7,14 eV ;

$$\log p_e = -\log\frac{\mathrm{I\,Mg\,II}}{\mathrm{I\,Mg\,I}} + \log\frac{(g\mathrm{A})\,\mathrm{Mg\,II}}{(g\mathrm{A})\,\mathrm{Mg\,I}} - \frac{5\,040}{\mathrm{T}}(\mathrm{V}_{\mathrm{Mg}} + \mathrm{V}_{\mathrm{Mg\,II}} - \mathrm{V}_{\mathrm{Mg\,I}}) + \frac{5}{2}\log\mathrm{T} - 6,18.$$

Équation de Saha, T en degrés Kelvin, les V en électrons-volts, $\mathrm{V}_{\mathrm{Mg}} = 7,645$ eV.

La température introduite dans l'équation est T_{Zn}.

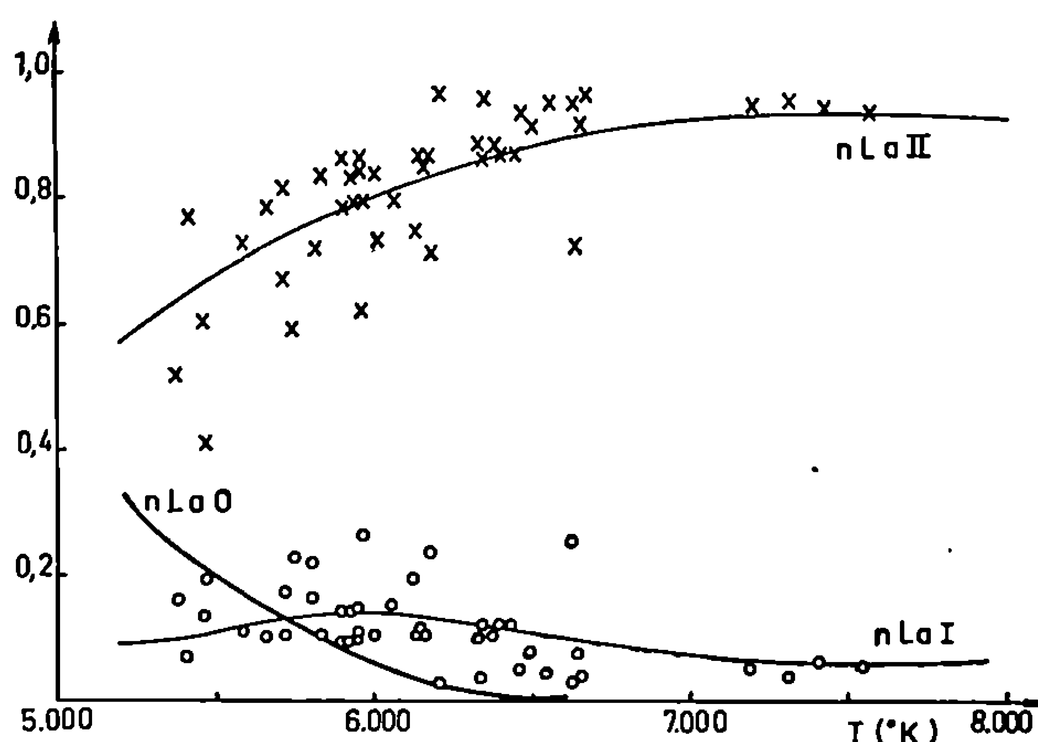


Fig. 1. — Degré d'ionisation calculé à partir de T_{Zn} et p_e expérimentaux (trait plein) et degré d'ionisation expérimental (points) pour des matrices halogénures.

Chaque plaque photographique est étalonnée pour la mesure des rapports d'intensité au moyen des rapports d'intensité des raies de Zn I correspondant aux transitions $4\,^3p^0 - 6\,^3\mathrm{S}$. Les raies de ce triplet (3 072,062, 3 035,781 et 3 018,352 Å) sont théoriquement dans le rapport 5 : 3 : 1. Les rapports mesurés sont très voisins de ces valeurs et permettent un tracé précis de la droite de Seidel dans la région spectrale examinée.

Les différentes matrices utilisées permettent de couvrir un intervalle de température compris entre 5 300 et 8 100°K (T_{Zn}), et un intervalle de p_e compris entre 10^{-3} et 10^{-2} atm ; p_e croît avec T_{Zn}.

T_{Zn} et p_e étant connus, on calcule le degré d'ionisation du lanthane :

$$\log\frac{\alpha_j}{1-\alpha_j} = -\log p_e + \frac{5}{2}\log\mathrm{T} - \frac{5\,040}{\mathrm{T}}\mathrm{V}_{ij} + \log\frac{\mathrm{Z}_{ij}}{\mathrm{Z}_{aj}} - 6,18,$$

V_{ij}, potentiel d'ionisation du lanthane : 5,614 eV ; Z_{ij} et Z_{aj}, fonctions de partition de La II et La I calculées à la température T.

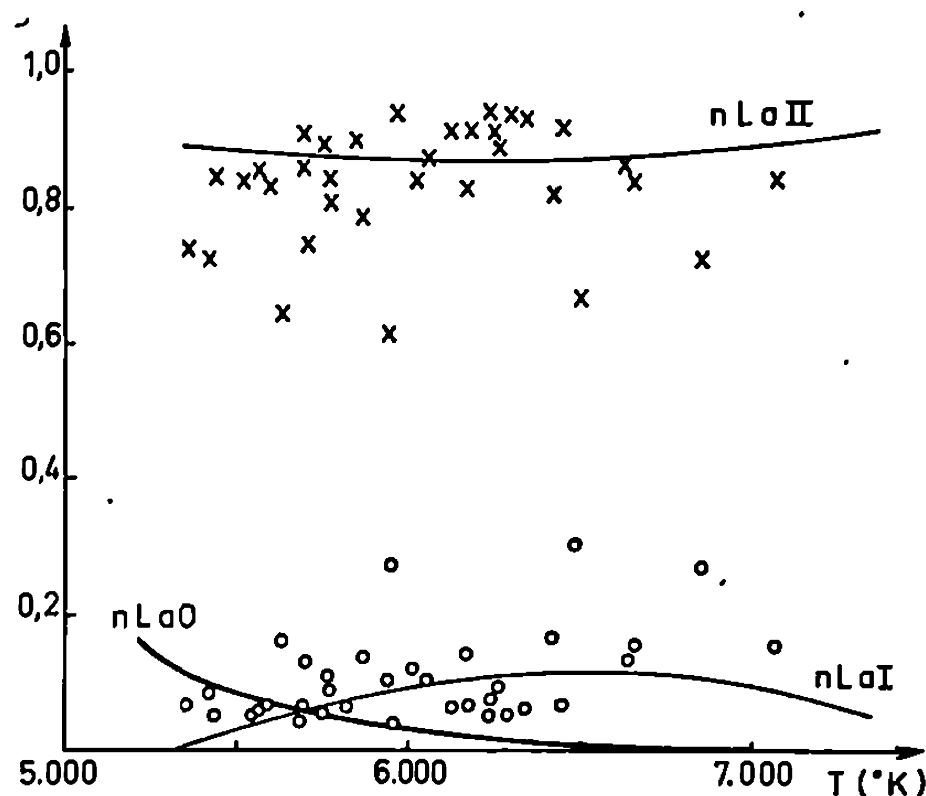


Fig. 2. — Degré d'ionisation calculé à partir de T_{Zn} et p_e expérimentaux (trait plein) et degré d'ionisation expérimental (points) pour des matrices sulfates.

Les arcs contenant à la fois La II, La I et La O, le nombre total de particules lanthane est

$$n_i(\text{La II}) + n_a(\text{La I}) + n_m(\text{La O}) = n,$$

$$\frac{n_i}{n_a} + 1 + \frac{n_m}{n_a} = \frac{n}{n_a}; \qquad \frac{n_i}{n_a} = \frac{\alpha_j}{1-\alpha_j}.$$

D'après l'équilibre La O $\rightleftharpoons$ La I + O,

$$\frac{n_m}{n_a} = \frac{n_0}{K_n};$$

K_n, constante d'équilibre : $5.10^{24}.10^{(-5040/T)V_d}$;$V_d$, énergie de dissociation de La O = 8,2 eV; n_0 est pris dans des tables pour des arcs au graphite (2) (de l'ordre de 10^{17} cm^3).

La connaissance de T et p_e et de la dissociation de La O permet de calculer n_i, n_a et n_m. Les courbes en traits pleins (*fig.* 1 et 2) représentent le résultat de ces calculs pour l'ensemble des conditions expérimentales qui permettent de varier T et p_e.

Nous avons comparé les valeurs obtenues avec le résultat expérimental, mesure directe du rapport $\alpha_j/1-\alpha_j$ au moyen du couple suivant des raies du lanthane :

$$\text{La II}: \quad \lambda = 3\,376{,}33\ \text{Å}; \qquad a\,^3D_2\ (2\,592\ \text{cm}^{-1}) - x\,^1F^0_3\ (32\,201\ \text{cm}^{-1} = V_A),$$

$$\text{La I}: \quad \lambda = 3\,342{,}22\ \text{Å}; \qquad a\,^2D_{5/2}\ (1\,053\ \text{cm}^{-1}) - s\,^2F^0_{7/2}\ (30\,965\ \text{cm}^{-1} = V_B);$$

$$\log\frac{\alpha_j}{1-\alpha_j} = \log\frac{\text{I La II}}{\text{I La I}} - \log\frac{(gA)\,\text{La II}}{(gA)\,\text{La I}} - \frac{5\,040}{T}(V_A - V_B) + \log\frac{Z_{ij}}{Z_{aj}},$$

la température utilisée étant celle du zinc.

Les valeurs expérimentales sont reportées sur les figures 1 et 2 (points). On voit que l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est satisfaisant. Ce résultat montre qu'en première approximation, la thermodynamique des plasmas d'arcs étudiée peut être décrite au moyen des fonctions de Saha et de Boltzmann, ce qui signifie que l'on peut considérer qu'un état d'équilibre thermodynamique local est atteint du moins pour les espèces lanthane excitées autour de 31 000 cm^{-1}.

La différence entre halogénures et sulfates est due à une variation différente de p_e en fonction de T. p_e varie beaucoup plus vite pour les sulfates. Les halogénures se comportent comme un tampon pour p_e. L'intensité absolue est maximale pour les chlorures à $T_{Zn} < 6\,000^\circ K$. Les températures mesurées d'après le lanthane [1] sont nettement plus faibles que T_{Zn} dans cette zone, ce qui signifie que les espèces lanthane fortement excitées (environ 50 000 cm^{-1}) ne sont pas dans ce cas en équilibre thermodynamique.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) J. Antic et P. Caro, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1281.

(2) P. W. J. M. Boumans, *Theory of Spectrochemical Excitation*, Hilger and Watts, 1966.

(Laboratoire des Terres rares,
Centre National de la Recherche Scientifique,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Au sujet de l'étalonnage du réactif de Karl Fischer.* Note (*) de MM. **Marc Sailly** et **Pierre Belin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'équivalent en eau du réactif de Karl Fischer est déterminé après introduction directe de quantités d'eau connues dans une enceinte étanche thermostatée par une méthode graphique. La précision de cette méthode et les avantages qu'elle présente sur les autres modes opératoires dont discutés.

Introduction. — La méthode de Karl Fischer s'est imposée pour la détermination des traces d'eau dans les liquides. Rappelons le principe de ce dosage : une solution d'iode dans le méthanol anhydre ne peut oxyder une solution de dioxyde de soufre dans le même solvant qu'en présence d'eau qui participe stœchiométriquement à la réaction; globalement, celle-ci peut s'écrire :



$$I_2 + SO_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_3 + 2HI$$

mais elle ne devient quantitative que lorsqu'on opère en présence de pyridine qui déplace l'équilibre. Les mécanismes réactionnels fort complexes, ont fait l'objet d'études qui ont permis d'améliorer la technique expérimentale, depuis le mémoire de Karl Fischer [1]. Il a été possible d'expliquer pourquoi la solution méthanolique d'iode, de dioxyde de soufre et de pyridine qui constitue le réactif de Karl Fischer se trouve modifiée au cours du temps. Un contrôle fréquent de son équivalent en eau est indispensable et tout dosage par cette méthode ne peut s'effectuer que par comparaison.

Méthode d'étalonnage du réactif de Karl Fischer. — Par définition l'équivalent en eau E représente la masse d'eau (en milligrammes) réagissant quantitativement avec 1 ml de réactif de Karl Fischer. En l'absence de réactions parasites, et de dégradation, la composition quantitative du réactif utilisé dans la pratique correspond à une valeur de E environ égale à 3 mg/ml.

Trois méthodes générales d'étalonnage peuvent être utilisées, elles sont valables quel que soit le procédé de détermination de la fin de la réaction, à l'exclusion des techniques coulométriques :

a. on prépare des solutions dans le méthanol anhydre de composés minéraux et organiques, cristallisant avec un nombre de moles d'eau exactement déterminé, et dont la teneur en eau peut être connue avec précision; l'utilisation de cette méthode est délicate, car la préparation des solutions alcooliques exige de grandes précautions, tant lors de la purification du solvant que lors de la dessiccation des solutés; il faut éviter aussi toute réhydratation de la solution;

b. Smith, Bryant et Michell ([2]) préconisent l'utilisation de solutions étalon préparées directement par addition d'eau dans le méthanol anhydre; la stabilité de ces solutions a été d'ailleurs étudiée par Wernimont et Hopkinson ([3]); là encore, la précision de la détermination dépend de la purification du solvant et des conditions de conservation des solutions à l'abri de l'humidité;

c. il est possible d'éliminer ces causes d'erreurs en injectant directement l'eau servant à l'étalonnage dans une cellule étanche et préalablement desséchée, au moyen d'une microseringue.

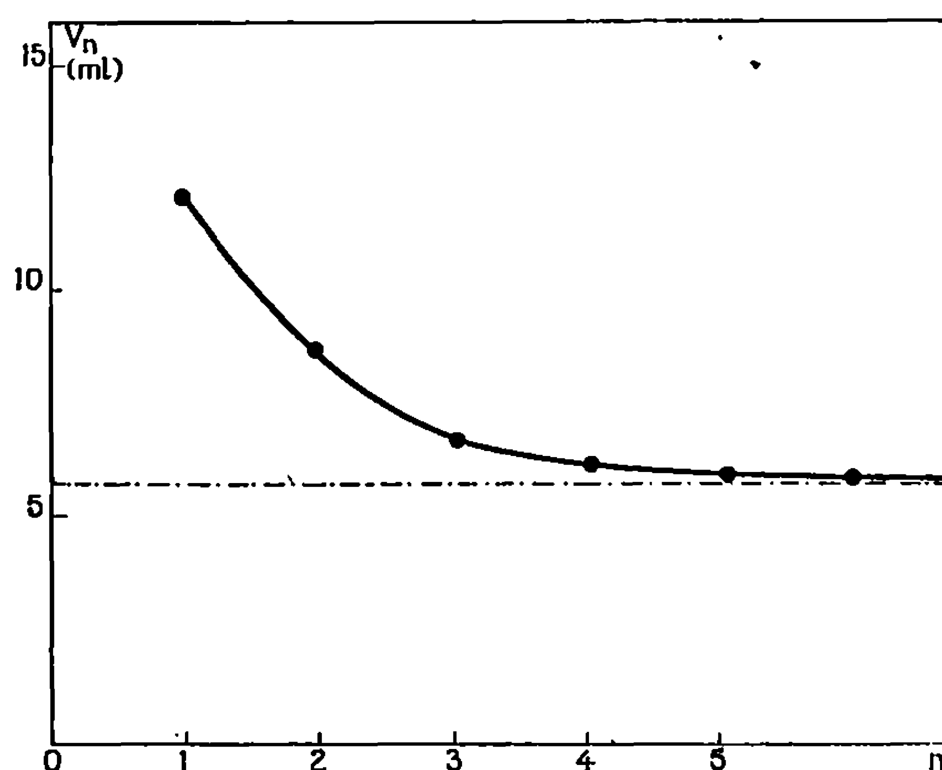


Fig. 1.

R. Sagnes et A. Casadevall ([4]) viennent de montrer l'intérêt de déterminer la valeur de l'équivalent en eau par une méthode graphique qu'ils ont appliquée à la première des trois techniques que nous venons de citer. Cette publication nous a incités à faire connaître les résultats que nous avons obtenus par la méthode d'injection d'eau et en procédant également à une détermination graphique.

Méthode par injection directe d'eau. — Nous avons opéré dans une enceinte aussi anhydre que possible et thermostatée, l'étanchéité de tous les joints rodés assurant l'introduction des réactifs, dispositifs de barbotage (courant d'azote pur, préalablement desséché) et des électrodes étant assurée par l'emploi de silicones. La fin de la réaction a été déterminée par potentiométrie à courant imposé; pour réaliser le contact entre les électrodes, on introduit au préalable un volume suffisant de méthanol purifié. La cellule est munie à sa base d'un robinet de vidange, l'appareillage est complété par un dispositif d'agitation magnétique.

Au moyen d'une microseringue « Agla », on injecte un volume d'eau, déterminé avec une précision de $\pm 0,5$ μl. Des essais préalables nous ont

conduit à utiliser une aiguille courbe dont l'extrémité, qui se trouve à 1 cm au-dessus de la surface libre du méthanol, a été taillée en biseau afin de faciliter la chute des gouttes.

Élimination de l'humidité de la cellule et des traces d'eau subsistant dans le méthanol. — Avant chaque série d'expériences, nous avons procédé à une compensation préalable de l'humidité de la cellule et de l'eau contenue dans le volume de méthanol imposé par la technique de détection de la fin de la réaction, mais ce résultat n'est atteint qu'après plusieurs opérations. En effet, v ml de méthanol étant

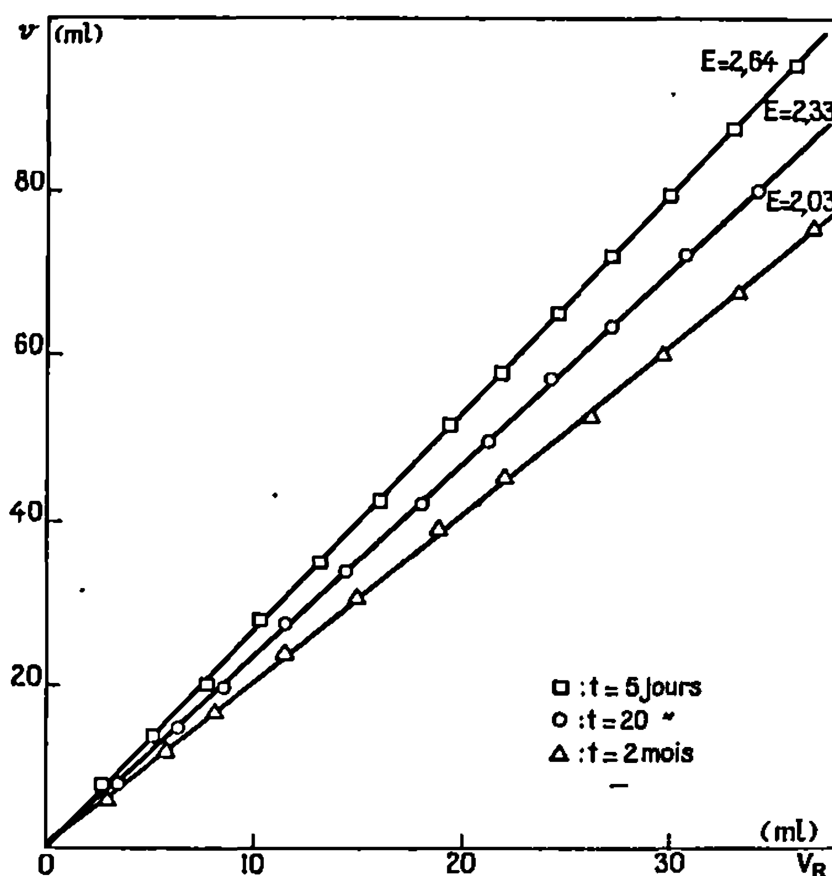


Fig. 2

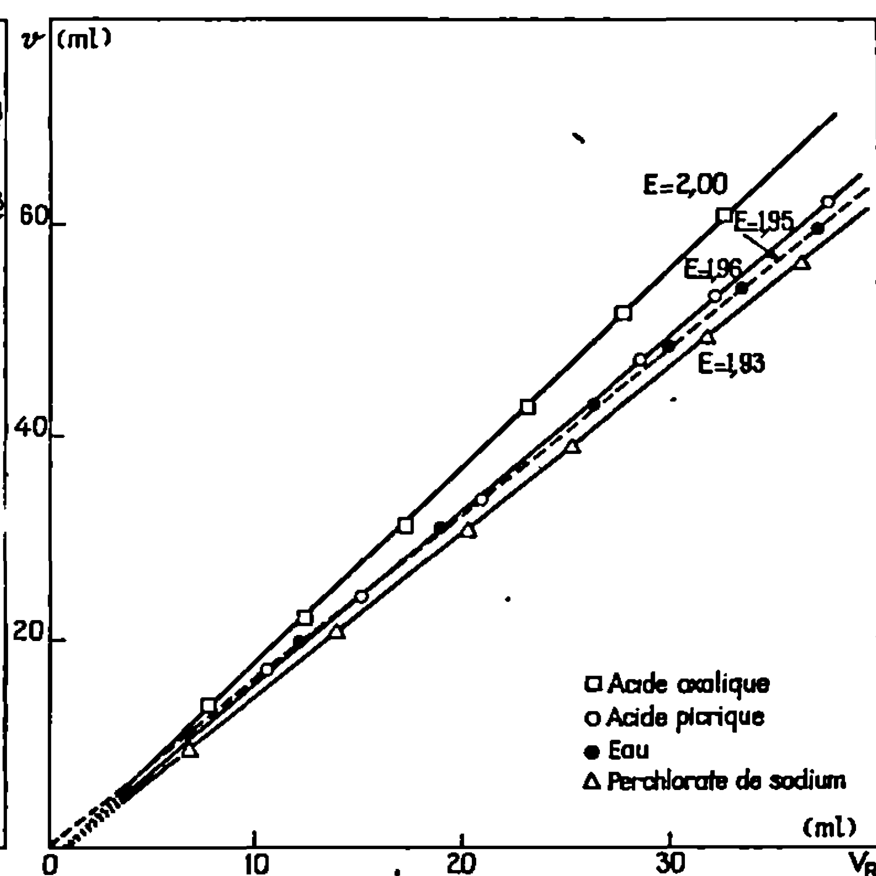


Fig. 3.

introduits dans l'appareil, il faut verser un volume V_1 de réactif de Karl Fischer pour fixer toutes traces d'eau. Le méthanol est éliminé de la cellule par le robinet de vidange; l'appareil restant isolé de l'atmosphère extérieure, on introduit un égal volume v de méthanol, mais la compensation est obtenue cette fois en versant un volume de réactif de Karl Fischer; $V_2 < V_1$. La figure 1, représente le graphe $V_n = f(n)$ relatif à cette série d'essais : il montre que lorsque $n < 5$, le réactif de Karl Fischer fixe à la fois l'humidité de la cellule — qui n'est donc éliminée que progressivement — et les traces d'eau restant dans le méthanol; lorsque $n \geq 5$, la valeur constante obtenue pour V ne dépend plus que de la teneur en eau du méthanol. Il est alors possible de procéder à l'étalonnage du réactif de Karl Fischer.

Étalonnage du réactif de Karl Fischer : résultats. — Désignons par v le volume d'eau injecté au moyen de la microseringue « Agla ». Si V_R est le volume de réactif de Karl Fischer qu'il faut verser pour fixer

l'eau introduite, l'équivalent en eau E s'exprime par la relation $E = \varpi.(v/V_R)$ ϖ représente la masse volumique de l'eau à la température de l'expérience. Par suite, le graphe $v = f(V_R)$ doit être une droite de pente E/ϖ.

Les courbes d'étalonnage obtenues en opérant à la température de 25°C, représentées sur la figure 2, montrent que cette relation linéaire est bien vérifiée. Ces graphes traduisent également la diminution de la valeur de l'équivalent en eau en fonction du temps.

COMPARAISON AVEC LES AUTRES MÉTHODES. — Nous avons utilisé le même dispositif expérimental pour introduire dans la cellule des volumes variables de solutions méthanoliques d'eau, puis de solutions méthanoliques d'acide oxalique cristallisé, d'acide picrique cristallisé et de perchlorate de sodium cristallisé en déterminant E par le même procédé graphique. Les graphes expérimentaux sont représentés sur la figure 3. Les valeurs trouvées sont en accord avec celles obtenues par injection directe d'eau.

Cependant, on peut remarquer que certaines de ces courbes ne sont pas issues de l'origine : ce résultat doit être attribué à une légère réhydratation de ces solutions après leur préparation.

CONCLUSION. — La méthode par injection directe permet l'élimination des principales causes d'erreurs pouvant s'introduire au cours de la préparation des réactifs étalon et de leur manipulation. La durée des dosages se trouve également diminuée. Nos résultats confirment également l'intérêt des méthodes graphiques de détermination de E.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) K. FISCHER. *Angew. Chem.*, 48, 1935, p. 394.
(2) D. M. SMITH, W. M. D. BRYANT et J. MITCHELL Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2407.
(3) WERNIMONT et HOPKINSON, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15, 1943, p. 272.
(4) R. SAGNES et A. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 394.

*(Université de Tours,
Laboratoire de Chimie physique,
Collège Scientifique Universitaire,
parc de Grandmont,
37-Tours, Indre-et-Loire.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux hétéropolyanions molybdiques et tungstiques fortement substitués par le vanadium.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **Paul Courtin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il est remarquable que dans les hétéropolyanions molybdiques ou tungstiques, la substitution par le vanadium, contrairement à ce qui a lieu avec d'autres éléments, puisse être poussée jusqu'à un degré élevé.

En milieu moyennement acide (pH ∼ 1,50-2) nous avons déjà mis en évidence la substitution successive de 1, 2 et 3 atomes Mo dans l'acide phospho-12 molybdique, et de 1 et 2 atomes W dans l'analogue tungstique. Les composés obtenus appartiennent à la « série 12 orangée », et donnent naissance, par dégradation alcaline vers pH 5, à un nouveau sel (rapport Mo/V/P = 6/3/1) [(1), (2)].

En milieu peu acide (pH ∼ 4,50), on a pu, dans la série 12, substituer 6 et 10 atomes Mo ou W, par autant d'atomes de vanadium; les propriétés de ces composés les rattachent à la série phospho-12 vanadique, « pourpre ».

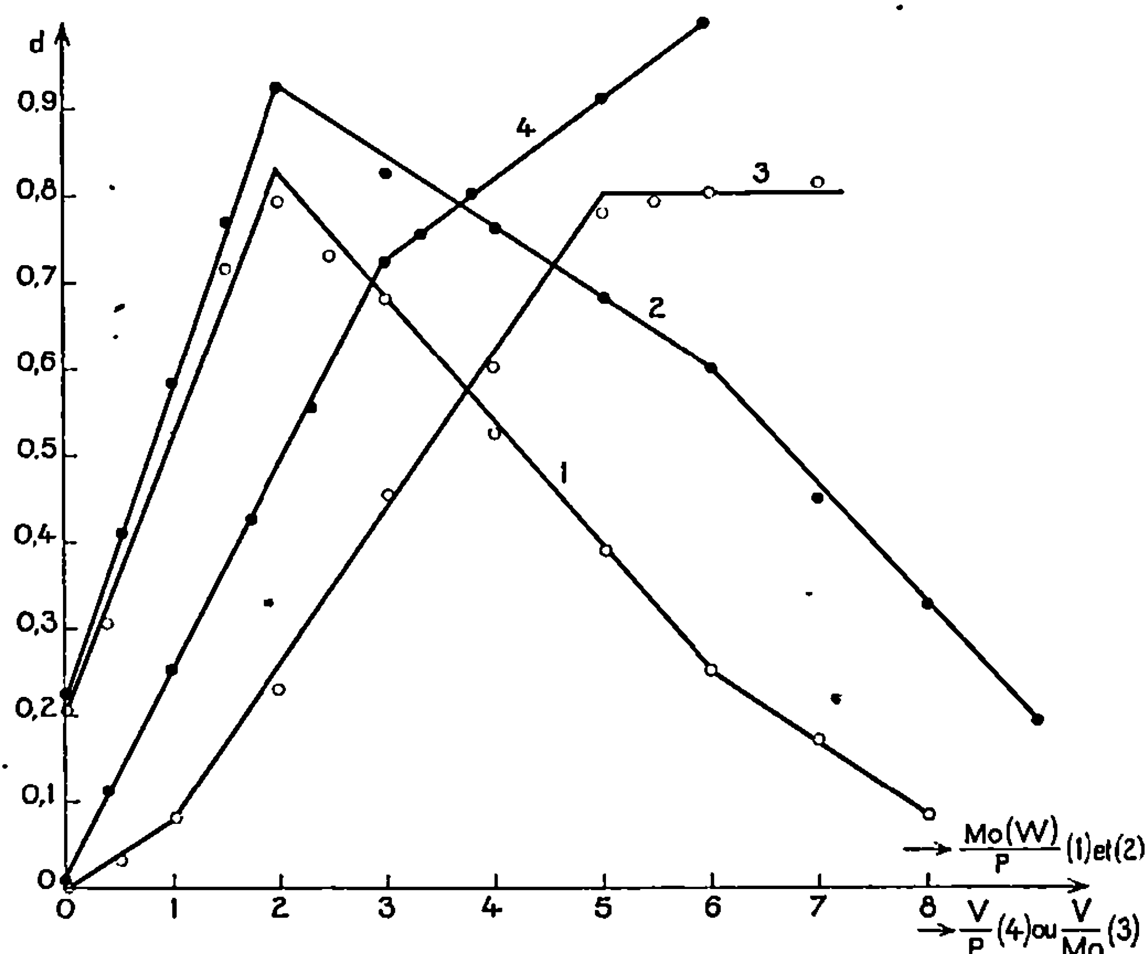
La formation des composés a été prouvée par titrage spectrophotométrique dans le visible vers pH 4,50 (tampon acétique 1 M). La mesure de la densité optique d a été effectuée avec une cuve de 1 cm à $\lambda = 640$ mμ au bout de trois semaines, sur des solutions portées à 60°, la réaction étant trop lente à température ordinaire (4 mois).

— Les courbes 1 et 2 représentent $d = f$[Mo (W)/P] pour des concentrations 10^{-2} M en P, 12.10^{-2} à 0 en V, et 0 à 12.10^{-2} en Mo(W) de manière que le rapport [V + Mo (W)/P] reste de 12. On observe une première cassure très nette pour un rapport Mo(W)/P de 2 et une seconde pour un rapport de 6. Au-delà, d décroît par suite de la formation de l'ion de la série 9 déjà connu.

— La formation de ces composés est confirmée par titrages dans d'autres conditions. Ainsi la courbe 3 représente $d = f$ (V/Mo) dans les conditions P = 10^{-2}, Mo = 2.10^{-2} et V variable; elle montre, outre la formation des composés précédents, qu'au moins dans les conditions choisies, aucun composé plus riche en vanadium ne se forme (palier au-delà de V/Mo = 5).

— La courbe 4 représente $d = f$(V/P) dans les conditions P = 10^{-2}, Mo = 6.10^{-2}, et V variable ($\lambda = 520$ mμ; épaisseur de cuve : 0,1 cm); elle montre le passage successif à la série 9 déjà connue (V/P = 3) puis à la série pourpre à rapport V/Mo = 6/6.

Pour préparer le composé à rapport V/Mo = 6/6, dissoudre 0,16 mole de $NaVO_3$ dans 500 ml d'eau distillée et ajouter 0,25 mole de Na_2MoO_4 et 0,06 mole de H_3PO_4. Le mélange est acidifié avec 12 ml d'HCl concentré (12 M) et chauffé au reflux pendant 1 h. Après refroidissement, on précipite le sel d'ammonium ou de potassium en ajoutant le chlorure correspondant :



un précipité rouge foncé apparaît immédiatement qu'on lave à l'eau distillée et sèche à l'éthanol puis à l'éther.

Les trois éléments P, V et Mo sont dosés par spectrophotométrie ([3]) et le potassium, par gravimétrie. Les résultats de l'analyse sont les suivants :



$$\frac{Mo}{P} = 6, \quad \frac{V}{P} = 6, \quad \frac{K}{P} = 5,$$

d'où la formule

$$(PV_6Mo_6O_{38})\,K_5 \quad \text{(composé VI).}$$

Le composé à rapport V/Mo = 10/2 est obtenu suivant le même procédé, mais en utilisant les quantités suivantes : 0,48 mole de $NaVO_3$, 0,10 mole de Na_2MoO_4 et 0,06 mole de H_3PO_4.

L'analyse donne les résultats :



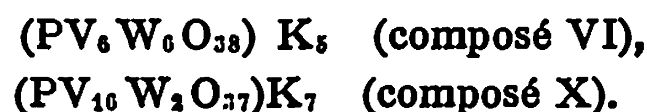
$$\frac{Mo}{P} = 2, \quad \frac{V}{P} = 10, \quad \frac{K}{P} = 7,$$

d'où la formule

$$(PV_{10}Mo_2O_{37})\,K_7 \quad \text{(composé X).}$$

Les composés tungstiques s'obtiennent en utilisant le phosphore et le tungstène dans le rapport théorique (W/P = 2/1 ou 6/1) et le vanadium en excès (environ le double de la quantité théorique) ; on ajuste à pH 4,50 avec un tampon acétique et porte à 60° pendant une semaine. Le sel de potassium ou d'ammonium est ensuite précipité en ajoutant le chlorure correspondant ; après plusieurs cristallisations fractionnées, le précipité est lavé à l'eau distillée et séché à l'éthanol puis à l'éther. Les éléments sont dosés par spectrophotométrie et gravimétrie comme précédemment.

Les formules attribuées aux deux sels s'écrivent :



$(PV_6W_6O_{38})K_5$ (composé VI),
$(PV_{10}W_2O_{37})K_7$ (composé X).

Le domaine de stabilité des composés de Mo a été précisé par titrage potentiométrique des deux sels à la concentration 10^{-2} M/l en atomes P, et en présence de NaCl 1 M, soit pH 3,50 à 5,50.

a. Par augmentation de pH (pH > 5,50) il y a formation d'ions vanadomolybdiques bien connus par ailleurs ([4]) suivant les réactions (rapportées à 1 mole) :



$$(PV_6Mo_6O_{38})^{5-} + 6OH^- \rightleftharpoons \frac{3}{2}(V_2Mo_4O_{19})^{4-} + 3VO_3^-(^6) + HPO_4^{=} + \frac{5}{2}H_2O$$

et



$$(PV_{10}Mo_2O_{37})^{7-} + 6OH^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}(V_2Mo_4O_{19})^{4-} + 9VO_3^- + HPO_4^{=} + \frac{5}{2}H_2O.$$

La présence des ions $(V_2Mo_4O_{19})^{4-}$ est prouvée par électrophorèse sur papier et passage sur résines échangeuses d'ions. Par la première de ces techniques, les déplacements des ions VI et X d'une part (qui sont égaux) et $V_2Mo_4O_{19}{}^{4-}$ d'autre part étant suffisamment différents, la séparation est aisée (à pH 6 par exemple, *d* est respectivement de $8,8.10^{-6}$ et $10,2.10^{-6}$ cm.s^{-1}.v^{-1} pour VI et le vanadomolybdate).

Par la seconde technique, la résine anionique « Dowex » 1×10, 50-100 mesh, sous forme Cl^-, étant utilisée comme tamis, les ions vanadomolybdiques sont retenus complètement contrairement aux hétéropolyanions pourpres. Enfin, par spectrophotométrie dans le visible, les pourcentages des ions en équilibre suivant le pH peuvent être déterminés. A pH 7, il y a dégradation complète en $HPO_4^{=}$, VO_3^- et $MoO_4^{=}$.

b. Par diminution du pH (pH < 3,50) il y a transformation des deux sels pourpres en sel de la série 9 suivant la réaction



$$(PV_6Mo_6O_{38})^{5-} + 4H^+ \rightleftharpoons (PV_3Mo_6O_{30})^{4-} + 3VO_2^+ + 2H_2O.$$

La formation de $(PV_3Mo_6O_{30})^{4-}$ est prouvée par passage de la solution sur résine anionique « Dowex » 1×4, 25-50 mesh sous forme Cl^-, qui permet la séparation des ions de la série 9 et de la série 12 pourpre, car elle ne retient complètement que les seconds.

Une acidification plus poussée conduit aux anions de la série 12 orangée dont les domaines de stabilité diminuent avec le degré de substitution ([5]).

Chez les composés tungstiques, on constate que l'ion VI est stable entre pH 2,50 et 6,50 et l'ion X entre 2,50 et 5,50. Le mécanisme de la dégradation alcaline est différent de celui des composés molybdiques car il ne se forme pas d'ions vanadotungstiques.

a. L'ion VI a un domaine de stabilité plus étendu que l'ion X, si bien qu'il apparaît lors de l'alcalinisation de ce dernier :



$$(PV_{10}W_2O_{37})^{7-} + 4OH^- \rightleftharpoons \frac{1}{3}(PV_6W_6O_{38})^{5-} + 8VO_3^- + \frac{2}{3}HPO_4^{=} + \frac{5}{3}H_2O.$$

Quand on porte, à 600 mμ, la densité optique en fonction du nombre n d'équivalents OH^- ajoutés, par mole d'hétéropolyanion, on constate effectivement qu'elle décroît linéairement avec n, et s'annule pour $n = 4$. En ce point, le sel d'ammonium de l'ion VI peut être isolé dans une solution d'ion X convenablement alcalinisée par NH_4OH, après avoir éliminé NH_4VO_3 qui précipite en premier.

b. La dégradation de l'ion VI a lieu avec formation intermédiaire de l'ion de la série 9 suivant la réaction



$$(PV_6W_6O_{38})^{5-} + 3\,OH^- \rightleftharpoons (PV_3W_6O_{31}H)^{5-} + 3\,VO_3^- + H_2O,$$

vérifiée par spectrophotométrie dans le visible. Elle est réversible et la réaction inverse d'addition a lieu beaucoup plus facilement à pH 6 qu'à pH 4, car dans ce dernier milieu, le vanadate se trouve sous forme d'ion décavanadique qui ne réagit que très lentement.

c. Par acidification, les deux ions VI et X tungstiques se comportent comme leurs analogues molybdiques : il y a formation d'abord du sel de la série 9 puis des anions de la série 12 orangée. Toutefois, on a pu mettre en évidence par spectrophotométrie, la formation intermédiaire du composé VI dans la réaction ion X → ion série 9.

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) F. Chauveau et P. Courtin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2461.

(2) P. Courtin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1799.

(3) B. Charreton, F. Chauveau, G. Bertho et P. Courtin, *Chim. Anal.*, 47, n° 1, 1965.

(4) F. Chauveau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 834.

(5) P. Souchay, F. Chauveau et P. Courtin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2384.

(6) En réalité $(V_4O_{12})^{4-}$.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
8, *rue Cuvier,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les orthophosphates hémimétalliques de rubidium et de césium.* Note (*) de M. **Alain Norbert** et Mlle **Danièle André**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et étude des orthophosphates hémimétalliques $RbH_5(PO_4)_2$ et $CsH_5(PO_4)_2$; ces sels ont une solubilité congruente à 20°C, ne présentent pas d'hydrate et ne sont pas hygroscopiques. Leur étude par diffraction X a permis la détermination des symétries cristallines, le calcul des valeurs précises des paramètres et l'indexation des diagrammes de poudre.

Aucune étude ne semble avoir été consacrée jusqu'ici aux orthophosphates hémimétalliques de rubidium $RbH_5(PO_4)_2$ et de césium $CsH_5(PO_4)_2$.

Nous avons préparé ces deux sels par action de l'acide orthophosphorique en solution à 85 % sur les chlorures correspondants vers 60°C, suivant la méthode précédemment décrite [1]; la fin de réaction, très lente, est favorisée par un excès d'acide phosphorique qui est ensuite éliminé par lavage à l'éther. Ces sels se présentent comme des solides incolores facilement broyables en grains très fins (25 μ); ces composés ne sont pas du tout hygroscopiques, il faut une atmosphère pratiquement saturée d'humidité pour obtenir la fixation d'eau et, même dans ces conditions, la fixation sur le sel de césium est toujours très lente.

Les orthophosphates hémimétalliques de rubidium et de césium contrairement à ceux des autres alcalins ont une solubilité congruente vers 22°C; en effet, les premiers cristaux déposés par leur solution aussi bien que la dernière trace de solide lors de la formation de solution saturée présentent pour la diffraction X les caractéristiques du sel hémimétallique; ces sels ne possèdent donc pas d'hydrate à une température supérieure à 22°C environ.

Les points de fusion ont été déterminés, à l'aide d'un microscope à platine chauffante, tant sur poudre microcristalline que sur de fins monocristaux; les températures sont respectivement 131 ± 1°C pour $RbH_5(PO_4)_2$ et 151 ± 1°C pour $CsH_5(PO_4)_2$. Les masses volumiques ont été obtenues par pyenométrie sur de la poudre immergée dans le benzène à 20,0 ± 0,1°C, soit

$$\rho_m = 2,466 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3 \quad \text{pour le sel de rubidium}$$

et

$$\rho_m = 2,715 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3 \quad \text{pour le sel de césium.}$$

Les cristaux de $RbH_5(PO_4)_2$ se présentent comme de longues et fines aiguilles de section presque carrée tandis que ceux de $CsH_5(PO_4)_2$ ont la forme de plaquettes hexagonales allongées; l'axe de plus grand allongement de ces deux types de cristaux correspond à l'axe cristallographique [001].

Leur étude par diffraction X au rétigraphe de Rimsky nous a permis de déterminer les symétries cristallines : le phosphate hémirubidique $RbH_5(PO_4)_2$ cristallise dans le système monoclinique de groupe spatial Cc (C_s^4) ou C 2/c (C_{2h}^6) caractérisés par l'extinction des plans :

(*hkl*) pour $h + k$ impair,
(*h0l*) pour *l* impair,

le sel de césium appartient aussi au système monoclinique mais de groupe spatial P $2_1/c$ caractérisé par l'absence des plans

(*h0l*) pour *l* impair,
(0*k*0) pour *k* impair.

Les enregistrements de diffractométrie X sur monocristal nous ont aussi fourni une première approximation des valeurs des paramètres de la maille cristalline; ces valeurs ont été précisées par affinement [3] à l'aide des données du diagramme de diffraction X sur poudre, enregistré au goniomètre à compteur avec le rayonnement K_{α_1} du cuivre. La dernière étape utilise les caractéristiques de 34 raies pour le sel de rubidium et 28 raies pour le sel de césium; les calculs sont effectués successivement avec les données de quatre enregistrements distincts pour chacun des deux sels, ce qui nous conduit aux valeurs moyennes suivantes :

	$RbH_5(PO_4)_2$.	$CsH_5(PO_4)_2$.
a (Å)	10,303 ± 0,003	10,833 ± 0,003
b (Å)	7,760 ± 0,003	7,772 ± 0,002
c (Å)	9,621 ± 0,005	9,534 ± 0,003
β (°)	100,83 ± 0,03	96,58 ± 0,02
V (Å³)	755,5	801,1
Z	4	4
ρ_x (g/cm³)	2,467	2,717

Les résultats obtenus pour le sel de césium, bien que plus précis, correspondent à ceux de Ferrari [4].

Ces valeurs précises des paramètres nous ont permis d'indexer la totalité du diagramme Debye-Scherrer jusque vers $\theta = 40°$, valeur au-delà de laquelle les pics sont trop mal formés et trop peu reproductibles pour être identifiés avec certitude. Le coefficient de reliabilité entre les distances réticulaires mesurées et calculées, déterminé sur l'ensemble des raies indexées, soit respectivement 94 et 158 pour les sels de rubidium et de césium, s'établit à 0,00033. Cette valeur correspond à un écart moyen entre valeurs observées et calculées de l'angle de Bragg θ très inférieur à 0,01°θ, écart qui correspond aussi à la reproductibilité moyenne de position des pics d'un enregistrement à l'autre.

En conclusion, du point de vue de certaines propriétés : solubilité congruente, hygroscopicité, ces deux sels apparaissent très semblables

entre eux et se différencient des autres sels alcalins. Par contre, bien que les orthophosphates hémirubidique et hémicésique aient des dimensions de maille assez voisines ils appartiennent à des groupes spatiaux différents; le sel de rubidium est isomorphe de l'orthophosphate hémiammonique : groupe spatial Cc ou C 2/c et paramètres cristallins très proches; le sel de césium appartient comme les orthophosphates hémisodique et hémipotassique au groupe $P\,2_1/c$ mais les mailles cristallines de ces trois sels sont très dissemblables. Apparemment nous ne retrouvons pas ici pour les orthophosphates hémimétalliques alcalins anhydres l'homogénéité structurale présentée par les orthophosphates monométalliques. Les diagrammes de poudre indexés de ces cinq sels (Na, K, NH_4, Rb, Cs) seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) NORBERT, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 1.
(2) WENDROW et KOBE, *Chem. Rews.*, 54, 1954, p. 891.
(3) NORBERT et MAURIN, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 687.
(4) FERRARI, *Gazz. Chim. Ital.*, 86, 1956, p. 1174.
(5) NORBERT et ANDRÉ, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 723.
(6) NORBERT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 705.

*(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions entre le fluorure de disulfuryle et les oxydes et oxychlorures d'azote.* Note (*) de MM. **Pierre Bernard** et **Pierre Vast**, présentée par M. Georges Champetier.

Le fluorure de disulfuryle ne réagit pas avec les oxydes et les oxychlorures d'azote. En présence d'acétonitrile même en petite quantité, on obtient suivant le degré d'oxydation de l'azote le fluorsulfate de nitryle ou de nitrosyle. Le chlorure de nitryle se comporte comme un composé de l'azote III.

Le fluorure de disulfuryle est un composé peu réactif [(1), (2), (3)]. Le pont S—O—S peut dans certains cas être coupé ce qui explique la réaction de l'ammoniac (3) :


(I) $$F_2S_2O_5 + 2\,NH_3 \rightarrow NH_4SO_3F + NH_2SO_2F.$$

Cette réaction par coupure est favorisée par l'addition d'acétonitrile (2).

Nous avons étudié la réaction du fluorure de disulfuryle, anhydride de l'acide fluorsulfurique, sur les oxydes et les oxychlorures d'azote. Par analogie avec la réaction (I), nous devrions avoir formation de fluorsulfate de nitryle ou de nitrosyle. Des réactions identiques ont déjà été faites avec d'autres anhydrides d'acide. Par exemple Rousselet (4) prépare le perchlorate de nitryle par action directe de l'anhydride perchlorique sur une solution d'anhydride nitrique dans le tétrachlorure de carbone. Par contre, l'action des oxydes d'azote sur le chlorure dé disulfuryle ne coupe pas le pont S—O—S, mais les liaisons S—Cl plus fragiles (5).

Lorsque l'on ajoute le fluorure de disulfuryle en quantité stœchiométrique aux oxydes d'azote N_2O_5, N_2O_4 et N_2O_3 maintenus en dessous de 0°, il ne se produit aucune réaction en apparence quel que soit le temps de contact; le fluorure de disulfuryle se dissout dans N_2O_3 et N_2O_4, quant à l'anhydride nitrique il reste en suspension dans le fluorure de disulfuryle, il en est de même lorsqu'on laisse revenir les mixtes à température ambiante.

Par contre, en ajoutant aux différents mélanges toujours maintenus en dessous de 0° de l'acétonitrile anhydre en quantité très inférieure à celle des réactifs, il apparaît lentement un précipité qui devient de plus en plus important. La réaction semble terminée après quelques heures. L'évaporation sous vide de la phase liquide résiduelle permet d'isoler les précipités.

Les dosages et les spectres infrarouges de ces derniers permettent d'écrire les réactions suivantes :


(II) $$F_2S_2O_5 + N_2O_5 \rightarrow 2\,NO_2SO_3F,$$

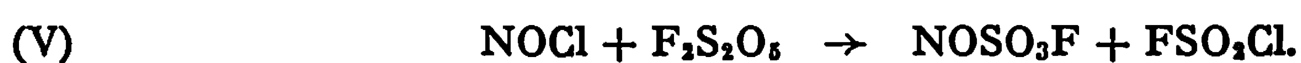

(III) $$F_2S_2O_5 + N_2O_3 \rightarrow 2\,NO\ SO_3F,$$


(IV) $$F_2S_2O_5 + N_2O_4 \rightarrow NOSO_3F + NO_2SO_3F.$$

En absence d'acétonitrile, le fluorure de disulfuryle ne donne pas de réaction avec le chlorure de nitrosyle. Par addition d'acétonitrile apparaît un précipité qui reste en faible quantité (100-150 mg) même après un temps de contact de plus de 12 h.

Son spectre infrarouge s'identifie à celui de $NOSO_3F$. Le dosage du soufre correspond aussi à ce composé. L'étude spectroscopique de la phase liquide fractionnée en fonction des points d'ébullition des divers constituants, montre la présence de FSO_2Cl en se basant sur les données de Cueilleron [6]. En particulier on note la fréquence de 1450 cm^{-1} facilement séparable de celle de $F_2S_2O_5$ à 1500 cm^{-1}, la bande PQR située à 1375, 1360 et 1345 cm^{-1} et celle très forte à 630 cm^{-1} qui n'existent pas pour $F_2S_2O_5$.

Nous pouvons donc écrire :



(V) $$NOCl + F_2S_2O_5 \rightarrow NOSO_3F + FSO_2Cl.$$

Avec NO_2Cl nous nous attendions à la réaction suivante :



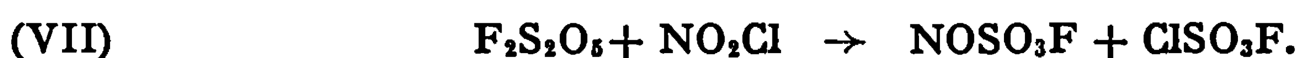
(VI) $$F_2S_2O_5 + NO_2Cl \rightarrow NO_2SO_3F + FSO_2Cl$$

que l'expérience n'a pas confirmée.

En effet, en présence d'acétonitrile il se forme encore un précipité. Le dosage du soufre et le spectre infrarouge permettent, malgré les faibles quantités recueillies, d'affirmer qu'il s'agit de $NOSO_3F$.

$NOSO_3F$ et NO_2SO_3F ne peuvent se confondre. En effet, en spectroscopie les fréquences de NO_2^+ et de NO^+ sont respectivement à 2 370 et 2 290 cm^{-1} et les bandes de l'ion FSO_3^- ont des fréquences qui diffèrent légèrement [7].

D'autre part, contrairement au cas précédent, aucune trace de FSO_2Cl n'est décelable dans la phase liquide. Or pour expliquer la formation de $NOSO_3F$ il faut admettre comme Batey et Sisler [10] que le chlorure de nitryle peut se polariser suivant NO_2^- et Cl^+. Dans ce cas la réaction s'écrirait :



(VII) $$F_2S_2O_5 + NO_2Cl \rightarrow NOSO_3F + ClSO_3F.$$

Le fluorsulfate de chlore a déjà été isolé [9], mais nous ne connaissons pas son spectre moléculaire. Nous n'avons donc pas pu le mettre en évidence par spectroscopie.

Le procédé analytique qui consistait à mettre en évidence Cl^+ n'a pu être utilisé puisque l'hydrolyse du chlorure de nitryle résiduel conduit aussi à ClO^-.

Les différents oxydes d'azote, en phase condensée, réagissent très souvent comme s'ils étaient ionisés suivant :



(VIII) $$N_2O_5 \rightarrow NO_3^- + NO_2^+,$$



(IX) $$N_2O_4 \rightarrow NO_3^- + NO^+,$$



(X) $$N_2O_3 \rightarrow NO_2^- + NO^+.$$

Les réactions (II), (III) et (IV) s'expliquent alors très aisément en supposant que le fluorure de disulfuryle fortement covalent subit une polarisation sous l'action de certains solvants ou alors une attaque qui le rend dissymétrique.



(XI) $$F_2S_2O_5 \rightarrow FSO_3^- + FSO_2^+.$$

Dans une Note précédente ([8]) nous avons montré par spectroscopie moléculaire la formation d'ions FSO_3^- lorsqu'on met $F_2S_2O_5$ en présence d'acétonitrile. Nous avons remarqué sur les réactions entre $F_2S_2O_5$ et les oxydes et oxychlorures d'azote que de très faibles quantités d'acétonitrile suffisaient à déclencher la réaction. Seule la cinétique diffère alors. Ces données nous amènent à considérer que l'acétonitrile polarise le fluorure de disulfuryle et favorise l'ionisation suivant l'équation (XI).

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) E. Hayek et A. Czaloun, *Mh. Chem.*, 87, 1956, p. 790.
(2) J. K. Ruff, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 567.
(3) R. Appel et G. Eisenhauer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 310, 1961, p. 90.
(4) D. Rousselet, *Thèse*, Montpellier, 1968.
(5) C. W. H. Jones, W. J. Price et H. W. Webb, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 312.
(6) Cueilleron et Y. Monteil, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2172.
(7) P. Vast, *Thèse*, Lille, 1969.
(8) P. Bernard et P. Vast, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1291.
(9) W. P. Gilbreath et G. H. Cady, *Inorg. Chem.*, 2, n° 3, 1963, p. 459-496.
(10) Batey et Sisler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3408.

(P. B. : *Laboratoire de Chimie minérale I*, C.8, *Lille*, B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord;*

P. V. : *Laboratoire de Chimie minérale, Université d'Oran*, B. P. n° 16, *La Sénia, Algérie.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et quelques propriétés du perthiocarbonate de potassium* K_2CS_4. Note(*) de MM. **Serge Pelloux** et **Madani Abrouk**, présentée par M. Georges Champetier.

Après avoir préparé K_2CS_4 pur et étudié sa thermolyse, il est montré que les phases cristallines K_2CS_4, CH_3OH et K_2CS_4, 0,4 à 0,6 H_2O, de diagrammes Debye-Scherrer très voisins, ont les propriétés des composés d'inclusion.

Au cours de l'étude du perthiocarbonate de sodium, nous avons montré que l'anion CS_4^{2-} s'obtient, en solution dans l'éthanol, soit par addition de sulfure de carbone à une solution de polysulfures, soit par addition de soufre dissous dans le sulfure de carbone à une solution de trithiocarbonate [1]. On précipite ensuite le sel Na_2CS_4 pur, en ajoutant goutte à goutte un mélange d'éther éthylique et de sulfure de carbone (70-30 % en volume). Le perthiocarbonate de potassium s'obtient également en utilisant les deux réactions précédentes, effectuées soit dans le méthanol, soit dans le propanol-1 et en précipitant comme ci-dessus.

Après lavage à l'éther et séchage sous vide des cristaux jaunes préparés dans le méthanol, l'analyse chimique — potassium, sulfure de carbone, soufre polysulfane et soufre réducteur [1] — et la détermination chromatographique du méthanol conduisent à la formule K_2CS_4, CH_3OH, alors que les cristaux préparés dans le propanol-1 répondent à la formule K_2CS_4.

La thermolyse sous vide de K_2CS_4 préparé dans le propanol-1 (*fig.* 1, tirets) commence vers 70°C pour aboutir à K_2S_2 vers 300°C (palier 3) selon la réaction globale :



(1) $$K_2CS_4 \rightarrow CS_2\uparrow + K_2S_2.$$

Aux vitesses lentes de montée de température (2°/h) apparaît un ralentissement intermédiaire correspondant à K_2CS_3 (palier 2), dont l'existence est confirmée par diffractométrie X et spectroscopie infrarouge. Toutefois, comme pour le sel de sodium [1] la réaction



(2) $$K_2CS_4 \rightarrow K_2CS_3 + S\uparrow$$

n'est pas totale et la thermolyse du trithiocarbonate formé qui devrait conduire à K_2S, s'accompagne de réactions secondaires entre K_2S et CS_2, avec formation finale de disulfure.

La thermolyse sous vide de K_2CS_4, CH_3OH (*fig.* 1, traits pleins) commence vers 60°C selon la réaction



(3) $$K_2CS_4, CH_3OH \rightarrow K_2CS_4 + CH_3OH\uparrow$$

qui est totale sous vide entretenu au-dessus de 65°C (palier 1). Le perthiocarbonate pur ainsi formé, se décompose à partir de 70°C comme ci-dessus [réaction (1)] avec formation transitoire de trithiocarbonate selon (2).

L'hydratation du perthiocarbonate de potassium par la vapeur d'eau a été étudiée par tensiométrie isotherme, en milieu exempt d'oxygène, dans les mêmes conditions que pour Na_2CS_4 (1). Une phase hydratée contenant entre 0,4 et 0,6 mole d'eau par mole de sel se forme, pour une tension de vapeur d'eau de 5,5 mm à 20°C ou de 13 mm à 40°C.

Les différentes phases cristallines ont été identifiées par leur spectre Debye-Scherrer (*fig.* 2). Le premier diagramme caractérise le sel K_2CS_4, qu'il soit obtenu par précipitation à partir d'une solution dans le propanol, ou par thermolyse sous vide de K_2CS_4, CH_3OH selon la réaction (3).

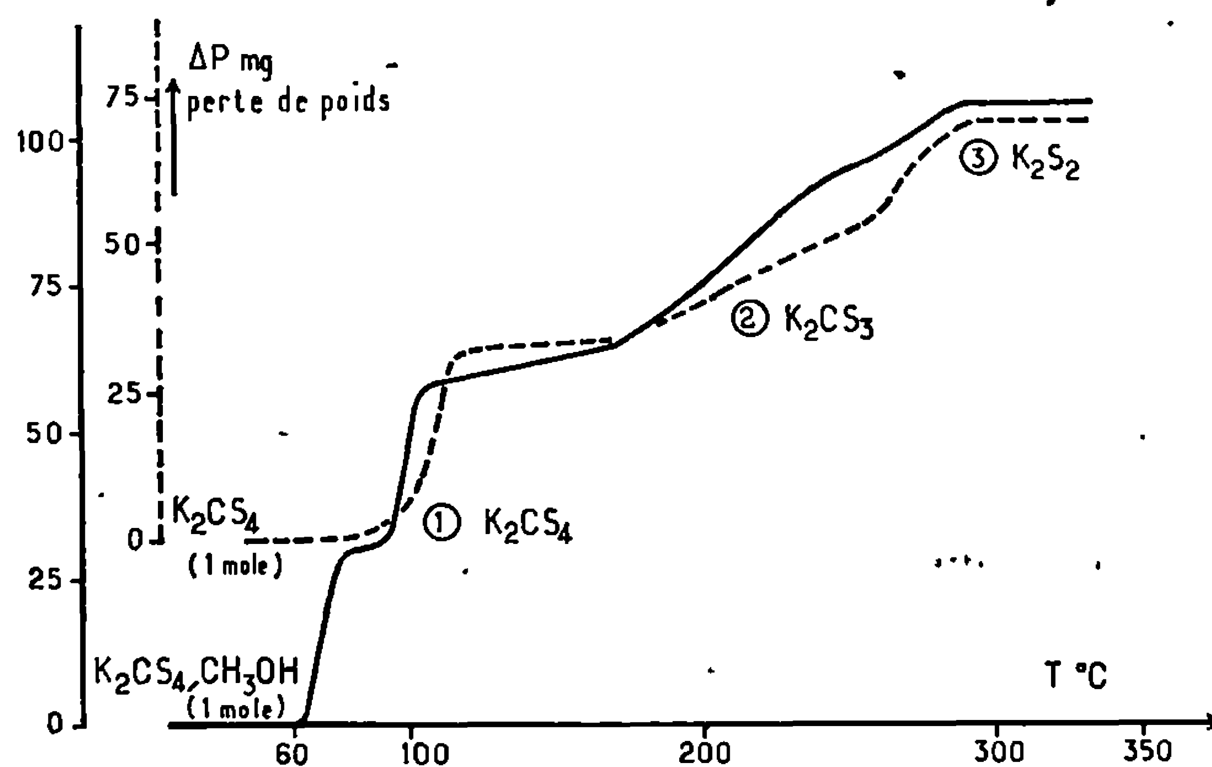


Fig. 1. — Thermolyse sous vide

Les deuxième et troisième diagrammes correspondant respectivement aux phases solvatées K_2CS_4, CH_3OH et K_2CS_4, 0,4 à 0,6 H_2O sont composés à quelques exceptions près, des mêmes raies avec des intensités relatives un peu différentes, et parfois un déplacement de 1 ou 2/10 de degré θ, montrant une analogie certaine au niveau des plans réticulaires.

Ces premiers résultats concernant le perthiocarbonate de potassium s'apparentent étroitement à ceux enregistrés avec le perthiocarbonate de sodium. Rappelons qu'avec ce dernier, les singularités du système Na_2CS_4-H_2O vapeur — isotherme avec hystérèse, phases hydratées non stœchiométriques de teneur en eau variable avec la pression, anomalies dans la vitesse d'établissement d'équilibres qui peuvent n'être qu'apparents — nous avaient permis de conclure à l'existence de composés d'inclusion. Nous avions ensuite montré, en remplaçant l'eau par de l'argon, que l'une des phases cristallines au moins devait posséder des propriétés que l'on reconnaît généralement aux clathrates.

Les propriétés du sel de potassium donnent également à penser que ses phases solvatées s'apparentent aux composés d'inclusion. Cette hypothèse rend compte :

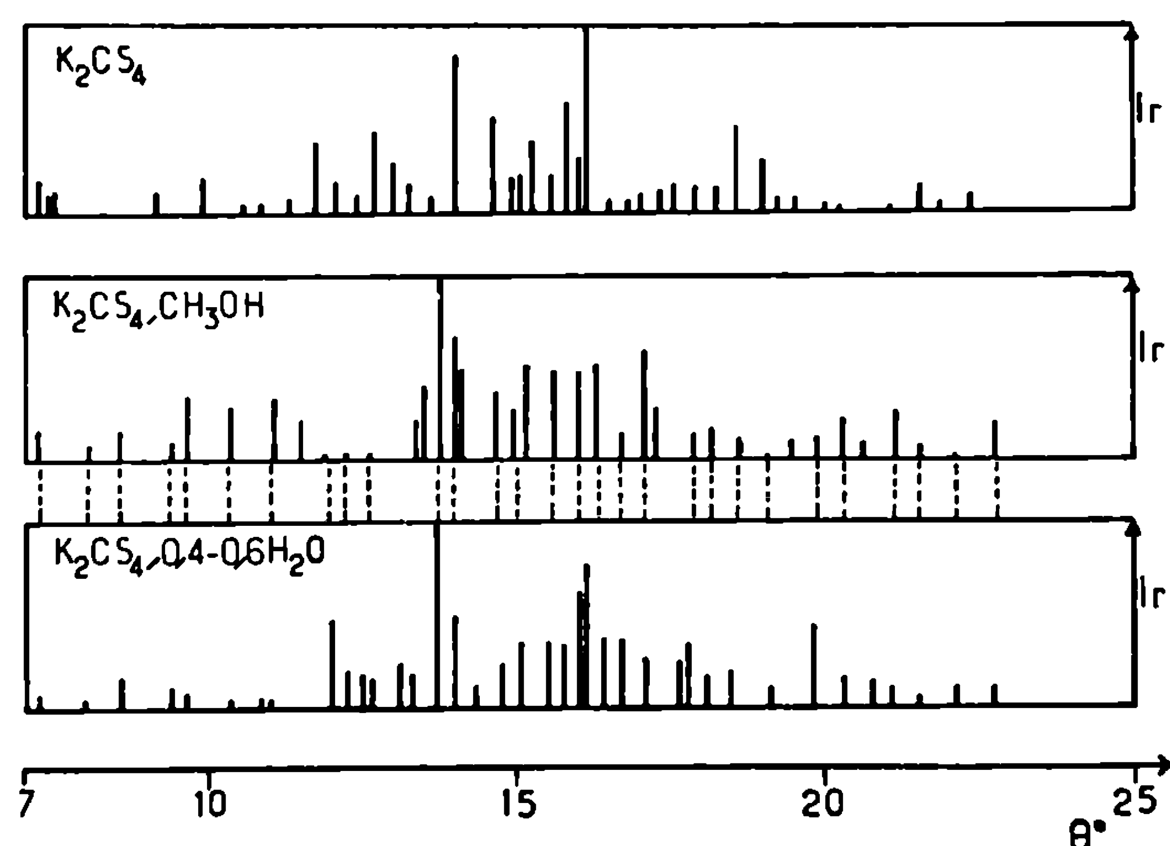


Fig. 2. — Spectres Debye-Scherrer.

— de l'analogie structurale entre K_2CS_4, CH_3OH et K_2CS_4, 0,4 à 0,6 H_2O;

— du fait que la phase hydratée présente une teneur en eau variable avec les conditions expérimentales, sa non-stœchiométrie résultant du mode de formation (action d'un gaz sur un solide);

— de la stœchiométrie du composé avec méthanol qui cristallise à partir d'une solution dans le méthanol, condition généralement admise comme très favorable à la saturation du réseau cristallin d'un composé d'inclusion;

— de la stabilité thermique remarquable sous vide du composé avec le méthanol, laissant supposer un emprisonnement des molécules dans le réseau cristallin;

— de l'obtention du perthiocarbonate pur dans le propanol-1 dont les molécules, trop volumineuses, ne peuvent pas être retenues dans le cristal.

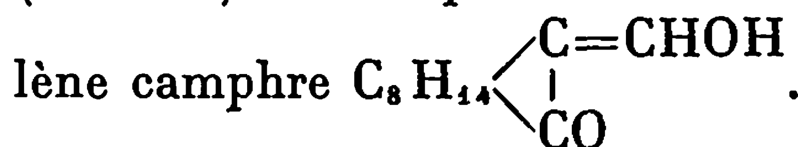
(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) S. Pelloux, *Thèse* (*Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 133).

(*Laboratoire de Chimie II,*
Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin,* 75-*Paris,* 5e.)

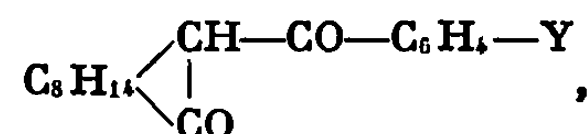
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation, la structure et la configuration de quelques cétones α, β-éthyléniques β-chlorées du (+)-camphre.* Note (*) de M. JEAN SOTIROPOULOS, présentée par M. Georges Champetier.

Bishop, Claisen et Sinclair ainsi que Rupe et Iselin [1] ont décrit, sous le nom de chlorométhylène camphre un dérivé chloré, É 242°, $[\alpha]_D + 180°$ (benzène) obtenu par action du trichlorure de phosphore sur l'oxyméthylène camphre



Il nous a paru intéressant d'étudier la configuration de ce composé et d'étendre nos connaissances à de nouvelles cétones chlorovinyliques analogues dérivées du (+)-camphre. Celles-ci ont été préparées, comme le chlorométhylène camphre, par action du trichlorure de phosphore sur quelques acylcamphres [2].

Remarquons que ces dérivés du benzoyl-3 camphre



composés β-dicarbonylés, sont plus ou moins énolisés : il est donc intéressant de connaître la forme (exoénolique ou endoénolique) sous laquelle ils réagissent avec le trichlorure de phosphore.

L'opération consiste à chauffer pendant 1 à 2 h au bain-marie 5 g d'acyl-3 camphre et 10 g de PCl_3. Après refroidissement, on verse le produit sur de la glace pilée, on neutralise avec du carbonate de sodium et on extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre; après élimination de l'éther, on distille le produit qui se solidifie à la longue. On le purifie par chromatographie sur alumine.

Dans le tableau suivant sont rassemblées les constantes des produits obtenus à partir des composés suivants : oxyméthylène camphre (I), *o*-toluyl-3 camphre (II), *p*-toluyl (III), *p*-anisoyl (IV), *p*-chlorobenzoyl (V) et benzoyl-3 camphre (VI) :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
É ou F (°C)............	$69/_{0,6}$	57	77	76	72	50
$[\alpha]_D$ (dioxanne) (°)........	+195	+153	+172	+132	+179	+181

Les spectres d'absorption infrarouge permettent, sans aucune ambiguïté, d'attribuer à tous ces produits la structure endocétonique. En effet, on observe dans tous les spectres la bande $\nu_{C=O}$ du camphre ($1740\ cm^{-1}$) déplacée vers les petites fréquences à cause de la conjugaison avec la double liaison exocyclique. Ces produits β-dicarbonylés réagissent donc, ici, sous la forme exoénolique en engendrant des dérivés β-chlorovinyliques

de structure $C_8H_{14}\langle\begin{smallmatrix}C=CCl-A\\ |\\ C=O\end{smallmatrix}$, A pouvant être —H ou un groupement $-C_6H_4-Y$.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\nu_{C=O}$	1724	1730	1730	1724	1730	1727 cm⁻¹ (CCl_4)
$\nu_{C=C}$	1639	1642	1613	1600	1618	1618

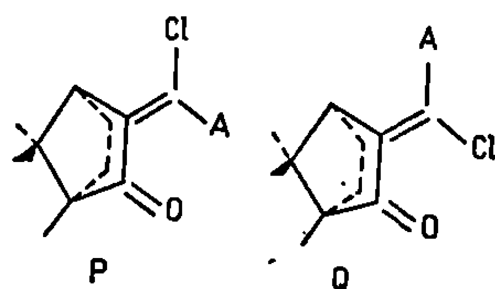
Les spectres d'absorption en ultraviolet montrent l'existence de bandes dues aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement C=O conjugué et d'une bande ($\lambda_{max} < 234$ nm) due au noyau aromatique (probablement à la transition $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$).

	A.	$n \rightarrow \pi^*$. λ_{max} (nm).	$n \rightarrow \pi^*$. ε_{max}.	$\pi \rightarrow \pi^*$. λ_{max} (nm).	$\pi \rightarrow \pi^*$. ε_{max}.
I..........	—H	338 (S)	32 (D)	241	13 500 (Al)
II.........	$-C_6H_4-CH_3$ (o)	351 (S)	85 (D)	251	8 750 (Al)
III........	$-C_6H_4-CH_3$ (*p*)	358	375 (D)	293	10 500 (Al)
IV........	$-C_6H_4-OCH_3$ (*p*)	Masquée	–	308	11 000 (Al)
V..........	$-C_6H_4-Cl$ (*p*)	360	300 (D)	285	12 000 (Al)
VI........	$-C_6H_5$	358	230 (D)	281	10 000 (Al)

S : structurée; Al : alcool; D : dioxanne.

L'examen de ce tableau apporte les renseignements suivants :

a. L'intensité de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ du dérivé de l'oxyméthylène camphre (I), par son importance, montre que le système conjugué est très proche de la planéité et, par conséquent, que sa molécule a la configuration P et non Q. En effet, dans la forme Q, par manque de place, le chlore ne peut pas être dans le même plan que le groupement O=C—C=C—H.



b. On n'observe pas d'augmentation de l'intensité de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ que l'introduction d'un noyau aromatique devrait produire si la planéité du système conjugué était conservée. Rappelons que, pour les arylidène camphres possédant une structure analogue à celle des chlorocétones étudiées ici, la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ a un coefficient d'extinction variant entre 16 000 et 26 000 [3] $C_8H_{14}\langle\begin{smallmatrix}C=CH-C_6H_4-Y\\ |\\ C=O\end{smallmatrix}$; il semble donc que, pour les cétones chlorovinyliques II, III, IV, V et VI, la présence simultanée d'un atome de chlore et d'un noyau aromatique apporte une perturbation dans le système conjugué.

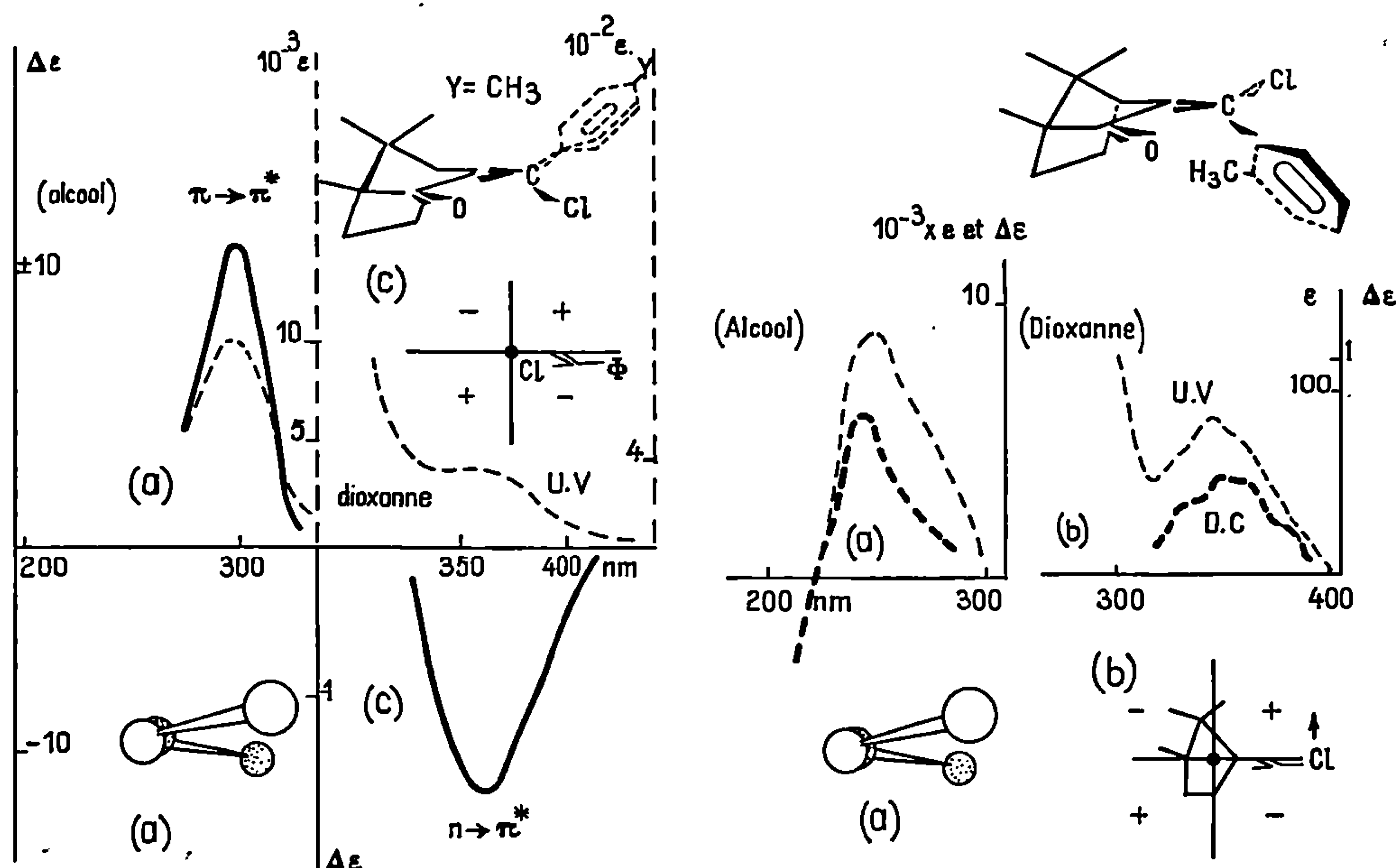
c. Seuls les produits I et II présentent des bandes $n \rightarrow \pi^*$ bien structurées.

L'étude du dichroïsme circulaire de ces produits, comme celle de l'absorption dans l'infrarouge (*voir* $\nu_{C=C}$) et dans l'ultraviolet, permet de déceler des différences qui divisent ces composés en deux groupes B (I et II) et C (III, IV, V et VI).

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$n \rightarrow \pi^*$ (Dioxanne)	λ_{max}..	338	352	359	360-365	360	360
	$\Delta\varepsilon$...	+0,41 (S)	+0,54 (S)	—1,64	—2,40	—1,26	—1,3
$\pi \rightarrow \pi^*$ (Alcool)	λ_{max}..	240	256	292	307	282	280
	$\Delta\varepsilon$...	+11	+6	+11	+12	+10	+10

S : structurée.

Le signe positif du dichroïsme de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ montre que, dans tous ces produits endocétoniques, la forme du chromophore O=C—C=C est pratiquement la même (forme d'hélice droite) ([4]) [schéma II (*a*)].



Par contre, le dichroïsme de la transition $n \rightarrow \pi^*$, très sensible aux modifications de l'environnement du carbonyle, met en évidence une différence entre les composés des deux groupes.

Les composés du groupe C (III, IV, V et VI) présentant un dichroïsme négatif, comme les arylidène camphres ([3]), doivent avoir la configuration Q. La règle utilisée ici est celle de Snatzke ([5]) relative aux cyclopenténones cisoïdes [schéma II (*c*)].

Étant donné qu'il est impossible stériquement de réaliser dans ces conditions la coplanéité du système conjugué et de l'atome de chlore,

on est conduit à admettre une compression importante des rayons de Van der Walls avec, peut-être, une déformation de la double liaison (torsion). En outre, on peut penser que cette compression est responsable de la disparition de la structure de la bande $n - \pi^*$ dans le spectre ultraviolet et dans la courbe de dichroïsme.

Enfin la proximité du chlore et de l'oxygène explique l'effet hyperchrome subi par la transition $n \rightarrow \pi^*$ car, dans ces conditions, l'interaction entre les électrons n de l'oxygène et les paires libres du chlore semble inévitable.

PAR CONTRE, LES COMPOSÉS DU GROUPE B ont la configuration P. En effet, nous avons déjà vu que le chlorométhylène camphre présente, de toute évidence, cette configuration et la similitude de sa courbe de D. C. et de celle du composé II permet de leur attribuer la même configuration [schéma II (*b*)].

Dans le cas général des cétones α, β-éthyléniques les bandes dichroïques $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ sont de signes contraires, comme, par exemple, dans les arylidène camphres (3) et les endocétones III, IV, V et VI : les règles de Snatzke et Djerassi conduisent alors à la même configuration. Nous constatons toutefois que pour les endocétones I et II ces bandes ont même signe, ce qui rend difficile l'interprétation de leur dichroïsme. Des exceptions semblables ont été signalées (6) mais n'ont pas reçu d'explication.

On peut remarquer que cette particularité ne se produit que pour les produits (I et II) dans lesquels les dipôles C—Cl et C=O ne sont plus parallèles mais font entre eux un angle proche de 120°.

Il est donc évident que le D. C. est ici en relation étroite avec l'orientation respective de ces deux groupements et que la contribution de l'halogène est prépondérante.

Cette étude est poursuivie par des mesures de moments dipolaires.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) A. W. BISHOP, L. CLAISEN et W. SINCLAIR, *Ann. Chem.*, 281-282, 1894, p. 314; RUPE et ISELIN, *Chem. Ber.*, 49, 1916, p. 25.

(2) J. SOTIROPOULOS, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, n° 334, 1968, p. 33.

(3) J. SOTIROPOULOS et P. BÉDOS, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1392.

(4) C. DJERASSI et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 870.

(5) G. SNATZKE, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 413, 421, 439.

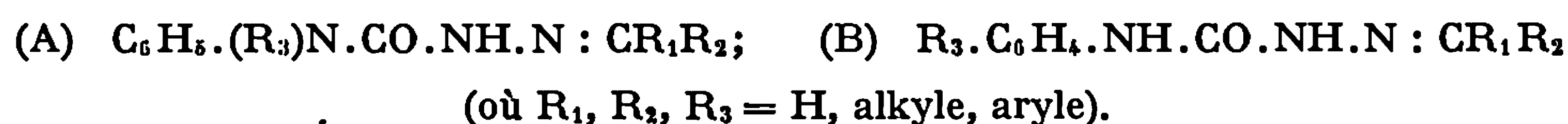
(6) L. VELLUZ, M. LEGRAND et R. VIENNET, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1687. J. C. BLOCH et S. R. WALLIS, *J. Chem. Soc.*, (B), 1966, p. 1177-1183.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques o-biphényl-4 semicarbazones et diphényl-4.4 semicarbazones.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

Les principales relations spectrales qualitatives entre les *o*-biphényl-4 semicarbazones et les diphényl-4.4 semicarbazones correspondantes sont analogues à celles constatées pour les *o*-biphénylamine et diphénylamine N-acylées.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les hydrazones et, en particulier, sur les acyl-hydrazones [1], j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des aryl-4 semicarbazones des types (A) et (B).

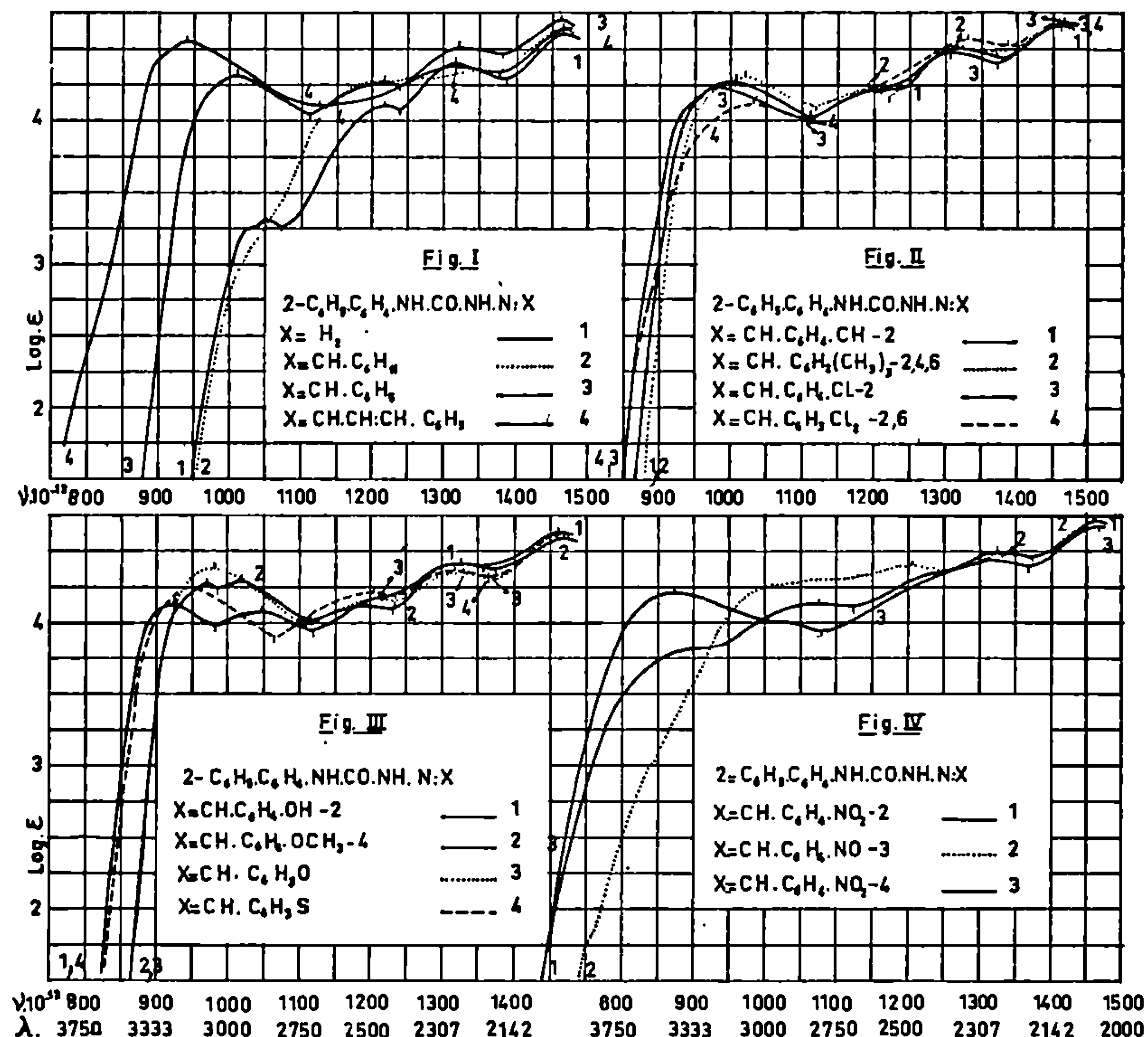

(A) $C_6H_5.(R_3)N.CO.NH.N:CR_1R_2$; (B) $R_3.C_6H_4.NH.CO.NH.N:CR_1R_2$

(où R_1, R_2, R_3 = H, alkyle, aryle).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption [2] de l'*o-biphényl-4 semicarbazide* [182°; resolidification et fusion vers 210°] [4], des *o-biphényl-4 semicarbazones* de : *hexahydrobenzaldéhyde* (174°), *benzaldéhyde* (197°) et ses dérivés : *méthyl*-2-(210°), *triméthyl*-2.4.6-(201°; feuillets), *chloro*-2-(221°, 227°), *dichloro*-2.6-(174°), *hydroxy*-2-(153°, 140°; resolidification et fusion à 153°), *méthoxy*-4-(202°), *nitro*-2-(219°; aig. cotonneuses jaune vertes), *nitro*-3-(189°, 192°; feuillets presque incolores) et *nitro-4-benzaldéhyde* (237°; aig. jaune-verdâtres), *furfuraldéhyde*-2 (174°) et *thiophénaldéhyde*-2 (198°), de la *diphényl-4.4 semicarbazide* (154°; resolidification et fusion vers 270°; prismes); de la *N.N.N'.N'-tétraphénylhydrazodicarbonamide* (218°, 222°) et des *diphényl-4.4 semicarbazones* de : *hexahydrobenzaldéhyde* [5] [180°, 200°, aig. cotonneuses (a + H_2O) *ou* e)], *benzaldéhyde* (179°, 190°) et ses dérivés : *méthyl*-2-[206°, 222°; aig. cotonneuses adhérentes (a + H_2O), prismes (e + b)], *triméthyl*-2.4.6- [193°, 210°; aig. cotonneuses adhérentes (a + H_2O), petites aig. (b + e)], *chloro*-2-(214°, 228°; aig. cotonneuses), *hydroxy*-2-(212°, 225°), *méthoxy*-4-(162°, 173°; resolidification et fusion à 187°; de nouveau resolidification et fusion vers 218°), *nitro*-2-(219°, 242°; aig. cotonneuses verdâtres), *nitro*-3-*benzaldéhyde* (220°, 243°; aig. cotonneuses presque incolores) èt *thiophènaldéhyde*-2 (193°, 210°; aig. cotonneuses).

Les aryl-4 semicarbazones étudiées ont été synthétisées suivant les méthodes classiques : 1° par traitement des composés carbonylés ou de certains de leurs dérivés fonctionnels (imines, acétales, etc.) respectivement avec l'*o*-biphényl-semicarbazide et la diphényl-4.4 semicarbazide et 2° par acylation (au moyen respectivement du $C_6H_5C_6H_4.NHCO.Cl$ et du $(C_6H_5)_2N.CO.Cl$) des hydrazones des composés carbonylés.

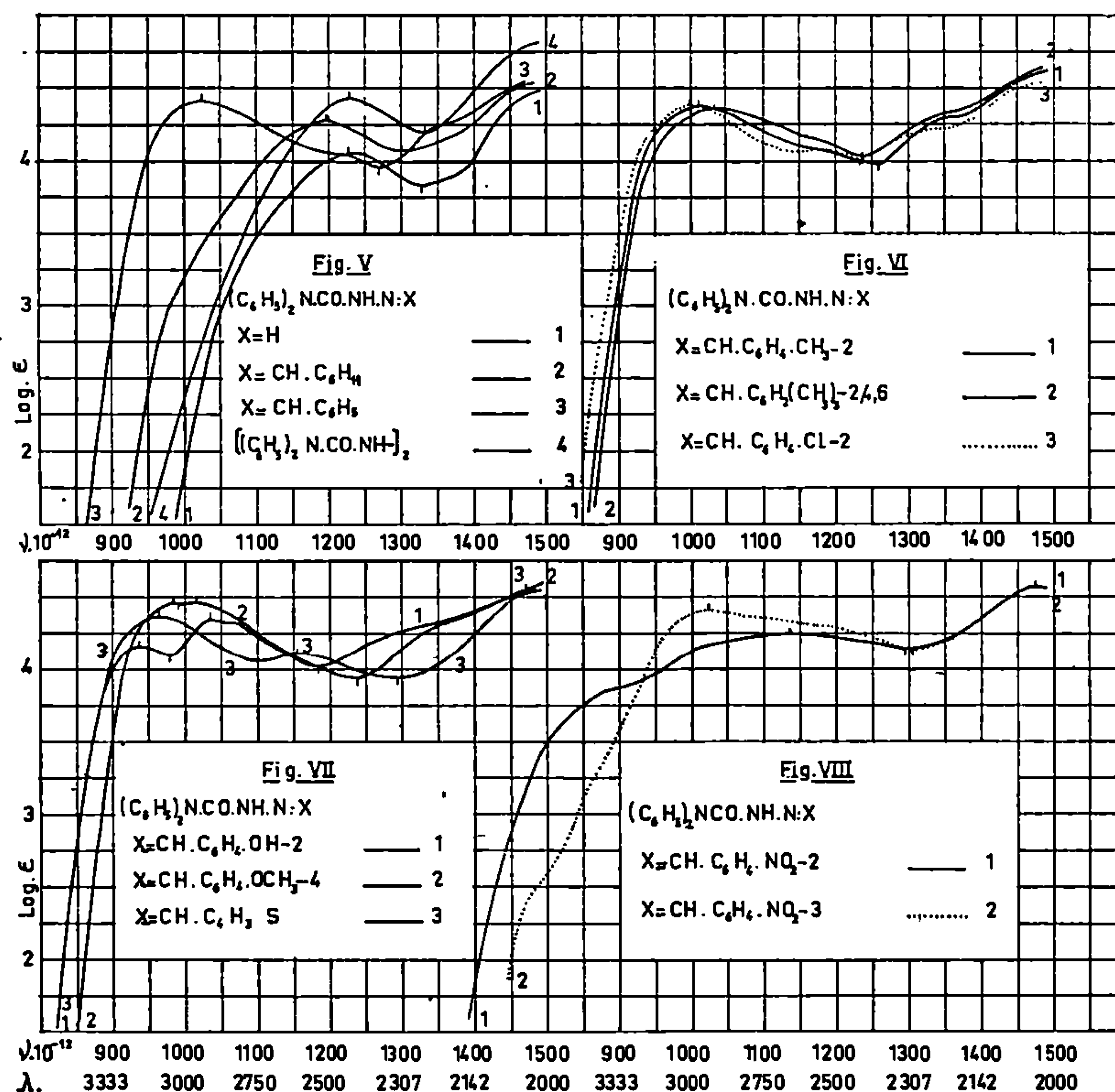
Les *o*-biphényl-4 semicarbazide et diphényl-4.4 semicarbazide ont été préparées, avec des rendements très élevés, par action de l'hydrazine en grand excès sur les dérivés chloroformylés respectivement de l'*o*-biphénylamine et de la diphénylamine en milieu éthéré et à froid (o-5°) ou sur leurs dérivés aminoformylés (ou éthoxyformylés) en solution alcoolique et à l'ébullition.



Les *o*-biphényl-4- et diphényl-4.4-semicarbazide réagissent, en général, très difficilement, dans les conditions courantes, avec les cétones, surtout avec les cétones aromatiques et aromatoïdes. Elles se transforment, en général, aux α, β-diacylhydrazines correspondantes et en hydrazine, en accord avec ce qu'on a constaté pour la plupart des aroylhydrazines étudiées.

L'examen de l'absorption des *o*-biphényl-4 semicarbazones et diphényl-4.4 semicarbazones (*fig.* I-VIII) montre que comme pour les autres acylhydrazones étudiées ([1]), les (o-$C_6H_5.C_6H_4.NH.CO/NH.N : CR_1R_2$), ($o$-$C_6H_5.C_6H_4.NH/CO.NH.N : CR_1R_2$), ($(C_6H_5)_2N.CO/NHN : CR_1R_2$) et ($(C_6H_5)_2N/CO.NH.N : CR_1R_2$) sont, dans une certaine mesure, constants. Ceci permet de prévoir les principales relations spectrales qualitatives entre les aryl-4 semicarbazones précédentes d'après les relations correspondantes entre les hydrazones des composés carbonylés d'une

part, et entre les dérivés N-acétylés (ou N-carbamylés) de l'*o*-biphénylamine [6] et de la diphénylamine [7] d'autre part. Plus précisément on constate, entre autres, que : 1° Le passage des *o*-biphénylsemicarbazones des arylaldéhydes et des composés spectralement apparentés aux diphénylsemicarbazones correspondantes se traduit par un effet hypso- ($4 \leqq \Delta\nu \leqq 15$) et hyper-chrome ($0,1 \leqq \Delta \log \varepsilon \leqq 0,2$) sur les bandes principales A



(960-1035) [8] et par une diminution très importante de l'intensité et de la structure du système des bandes suivantes (*antitropie*, du point de vue d'intensité, des bandes A et des bandes suivantes). Ce système de bandes se compose, dans le cas de l'*o*-biphényl-4 semicarbazide et des *o*-biphénylsemicarbazones, de trois bandes principales d'intensités croissantes : B(1188-1224), C(1312-1330) et D(1463-1470) (*fig.* I-IV). Mais, dans le cas de la diphényl-4.4 semicarbazide et des diphényl-4.4 semicarbazones, on observe, à la place du système précédent, une inflexion sur la branche descendante A et, au delà des minima (1185-1270), une inflexion vers (1320-1360) sur la branche ascendante d'une bande dont le maximum est situé, en général, au delà de (1500) (*fig.* V-VIII).

Ces différences d'absorption entre les *o*-biphényl- et diphényl-semicarbazones isomères sont analogues à celles constatées pour les dérivés

N-acylés (acétylé, aminoformylé, etc.) de l'*o*-biphénylamine et de la diphénylamine.

2° Les effets des substitutions effectuées sur le benzylidène des *o*-biphényl-4- et diphényl-4.4-semicarbazone du benzaldéhyde sont analogues à ceux constatés pour tous les dérivés azotés étudiés du benzaldéhyde (effet hypochrome des orthosubstituants transparents, effet hypo- et hypso-chrome de la dichloration-2.6, etc.).

3° Les relations spectrales qualitatives entre les *o*-biphényl-4- et diphényl-4.4-semicarbazones sont, en général, valables [9] pour les composés isologues (remplacement du CO par les CS, C : NR, C : N.NR_1R_2, etc.) (recherches inédites).

Je poursuis ces recherches en vue de préciser le domaine de validité des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 76.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/1000, N/10 000, N/20 000 et N/30 000.

(3) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Le point de fusion instantané n'est donné, en général, que s'il diffère du point de fusion lent au moins de trois degrés.

(4) Les composés étudiés purifiés par cristallisation dans l'alcool à 95 % (*a*) se présentent sous forme d'aiguilles, incolores sauf mention contraire. Certains de ces composés ont été purifiés par cristallisation dans l'alcool dilué et ensuite dans des solvants appropriés [benzène (*b*) ou éther (*e*)]. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S, Cl) est en accord avec leur formule élémentaire. La bibliographie des composés connus sera donnée dans un Mémoire ultérieur.

(5) Les diphényl-semicarbazones étudiées se transforment par fusion en liquides incolores qui se colorent immédiatement en bleu. Ce phénomène, dont l'étude est en cours, peut être rapproché de celui de la coloration bleue des différents dérivés de la diphénylamine sous l'influence de certains oxydants (Cl_3Fe, etc.) en milieu sulfurique.

(6) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 59 et recherches inédites.

(7) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 99 et recherches inédites.

(8) Les nombres entre parenthèses après chaque bande indiquent les limites entre lesquelles varie son maximum pour les différents composés étudiés. Il en est de même pour les nombres entre parenthèses après une inflexion ou un minimum.

(9) Excepté, évidemment, les cas des modifications *dissemblables* des chromophores principaux.

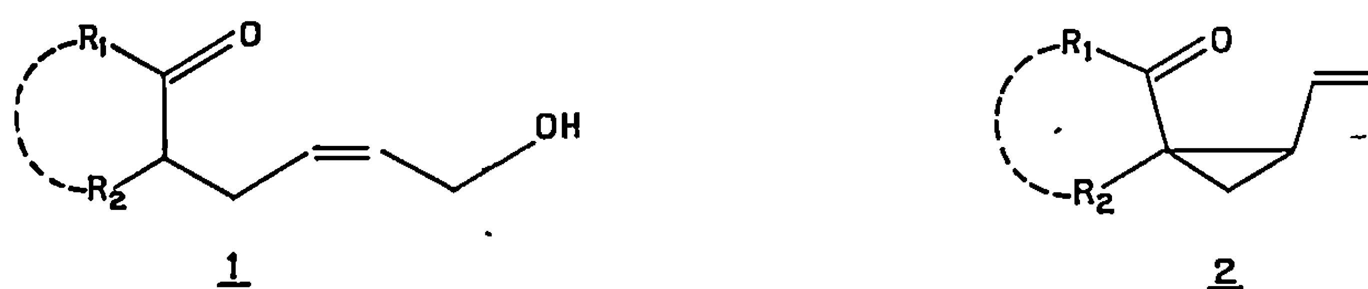
(*Laboratoire de Chimie organique I*
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cétones vinylcyclopropaniques* cis. Note (*) de MM. **Gérard Descotes** et **François Collonges**, présentée par M. Henri Normant.

La cyclodéshydratation en milieu acide d'ε-cétols insaturés *cis* 1 conduit à des cétones vinylcyclopropaniques *cis* 2 substituées ou spiranniques.

Une précédente publication [1] signalait que l'heptène-5 ol-6 one-2 1 *a* de configuration *cis* conduisait à l'acétyl-1 vinyl-2 cyclopropane *cis* 2 *a*. La configuration *cis* de 2 *a* avait été démontrée en particulier par voie chimique par réduction en éthyl-2 acétylcyclopropane *cis* dont la thermolyse donnait l'heptène-5 one-2 quantitativement.

L'objet de cette Note est de présenter la généralisation de cette réaction de carbocyclisation à des cétols dérivés d'esters β-cétoniques aromatiques ou cyclaniques et de β-dicétones.



(*a*) $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$.
(*b*) $R_1 = C_6H_5$; $R_2 = H$.
(*c*) $R_1 = CH_3$; $R_2 = COCH_3$.
(*d*) R_1 et R_2 = cyclohexyle.

Par condensation du chloro-4 butène-2 ol-1 *cis* sur l'ester acétylacétique, le benzoyl acétate d'éthyle, l'acétylacétone et la cyclohexanone carboxylate d'éthyle, on prépare les cétols 1 *a*, 1 *b*, 1 *c* et 1 *d* qui sont distillés en présence de traces d'acide orthophosphorique pour donner les cétones de type 2.

Les tableaux I et II indiquent les principales caractéristiques physiques et spectrales des cétones 2 et du benzoyl vinyl-2 cyclopropane *trans* 3 *b* aisément obtenu par épimérisation de 2 *b* en présence de tertioamylate de sodium. Le dérivé spirannique 2 *d* a été également préparé par réaction photochimique entre l'α-diazocyclohexanone et le butadiène dans l'éther (Rdt 7 %) par analogie avec la méthode décrite par M. Jones et W. Ando [2] dans le cas du butène-1.

Les configurations des cétones 2 *b* et 3 *b* sont attribuées d'après les valeurs du couplage vicinal J_{AB} [3] puisque J_{AB} *cis* (8,6 c/s) doit être supérieur à J_{AB} *trans* (4 c/s) [3]. En outre, une étude d'effet de solvant

TABLEAU I.

Cétone.	Rdt (%).	n_D^{25}.	Infrarouge (cm^{-1}).	Ultraviolet. λ_{max} (nm).	ε.
2a	50	1,462	$\nu_{C=O}$ = 1690 $\nu_{C=C}$ = 3070, 1640, 910 $\nu_{\triangledown}$ = 6154, 4511	276 195	63 13 940
2d	50	1,5625	$\nu_{C=O}$ = 1670 $\nu_{C=C}$ = 3070, 1640, 910 $\nu_{\triangledown}$ = 6143, 4500	246 315	18 500 < 100
2c	15	1,4785	$\nu_{C=O}$ = 1680 $\nu_{C=C}$ = 3080, 1640, 925 $\nu_{\triangledown}$ = 6169, 4515	284	500
2b	60	1,4933	$\nu_{C=O}$ = 1695 $\nu_{C=C}$ = 3080, 1635, 905 $\nu_{\triangle}$ = 6127, 4496	285 225	257 2 500

analogue à celle décrite par ([4]) permet de confirmer cette attribution. En admettant que la conformation de la liaison carbonyle-cyclopropane est *s-cis* ([5]) et en traçant le plan bissecteur de la liaison carbonyle, on vérifie que :

— Pour l'isomère *cis* 2 *b*, les trois protons du groupe vinyle et H_D (*cis* par rapport à C=O) donnent un effet négatif ou nul alors que les trois protons *trans*, par rapport au groupe carbonyle (H_A, H_B et H_C) subissent un effet positif.

— Pour l'isomère *trans* 3 *b*, les trois protons du groupe vinyle et les protons H_A et H_C (*trans* par rapport à C=O) donnent un effet positif. Seuls les protons H_B et H_D *cis* par rapport au groupe carbonyle subissent un effet faiblement négatif.

Pour le vinyl-2 spiro-[2.5] octanone-4 le blindage marqué du proton apparaissant en quartet, correspond à H_B qui subit un effet de solvant nettement positif du fait de la conformation *s-cis* bloquée du système spirannique. Cet effet confirme la position *trans* par rapport au carbonyle

TABLEAU II.

Produit.	Proton.	Signal.	δ (CCl_4) (10^{-6}).	δ (C_6H_6) (10^{-6}).	Δ (*).	Constantes de couplage (c/s), CCl_4.
2b	H_A	Octet	2,84	2,50	+0,34	J_{AB} = 8,6, J_{AC} = 7,4, J_{AD} = 5,8
	H_B	»	2,10	1,80	+0,30	J_{BC} = 8,4, J_{BD} = 6,8, J_{BX} = 8,4
	H_C	»	1,19	0,94	+0,25	J_{CD} = — 4,2;
	H_D	»	1,58	1,65	—0,07	J_{XY} = 9,4, J_{XZ} = 17,0
	H_X	»	5,63	5,88	—0,25	J_{YZ} = 2,8, J_{YB} = 0,6
	H_Y	Quadruplet	4,86	4,90	—0,04	
	H_Z	»	5,07	5,07	0	
3b	H_A	Octet	2,61	2,40	+0,20	J_{AB} = 4,0, J_{AC} = 7,9, J_{AD} = 5,0
	H_B	16 raies	2,10	2,15	—0,05	J_{BC} = 6,2, J_{BD} = 8,6, J_{BX} = 7,4
	H_C	Octet	1,05	0,82	+0,23	J_{CD} = — 3,5;
	H_D	Heptuplet	1,60	1,65	—0,05	J_{XY} = 9,4, J_{XZ} = 17,0
	H_X	»	5,52	5,38	+0,14	J_{YZ} = 2,8
	H_Y	Quadruplet	4,90	4,82	+0,08	
	H_Z	»	5,10	5,05	+0,05	
2c	H_A	Octet	δ_{CDCl_3} = 2,67		-	J_{AB} = 8,8, J_{AC} = 7,2
	H_B	Quartet	δ_{CDCl_3} = 1,51		-	J_{BC} = — 4,8
	H_C	»	δ_{CDCl_3} = 1,85		-	
	CH_3—CO *cis*	Singulet	δ_{CDCl_3} = 2,29		-	
	CH_3—CO *trans*	»	δ_{CDCl_3} = 2,22		-	
	Vinyl	Massif entre 5,0 et 5,6.10^{-6}			-	
2d	H_A, H_C, H cyclohexane	Massif entre 1,1 et 2,6.10^{-6}				Constantes de couplage (c/s), C_6H_6.
	H_B	Quartet	0,72	0,54	+0,18	J_{AB} = 7,8, J_{BC} = — 4,0
	H_X	Octet	4,98	5,53	—0,55	J_{AX} = 8,0, J_{XY} = 9,4, J_{XZ} = 16,8
	H_Y	Quartet	4,82	4,90	—0,08	J_{YZ} = 3,4
	H_Z	»	4,93	5,05	—0,12	

(*) $\Delta = \delta(CCl_4)10^{-6} — \delta(C_6H_6)\ 10^{-6}$.

de ce proton. La structure *cis* de 2 *d* est enfin précisée par la constante de couplage J_{AB} de 7,8 c/s.

Les propriétés thermiques et photochimiques des cétones 1 et 2 sont actuellement en cours d'étude.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) G. DESCOTES, A. MENET et P. ROBBE, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2331.
(2) M. JONES et W. ANDO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, p. 2200.
(3) J. L. PIERRE et P. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1040.
(4) C. AGAMI et J. L. PIERRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1963.
(5) J. L. PIERRE et P. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1690.

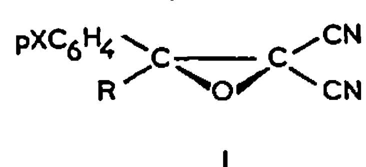
(*Département de Chimie organique,*
Laboratoire de Chimie organique II,
E.S.C.I.L.,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

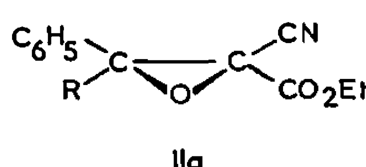
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition dipolaire-1,3 à partir d'époxydes gem-disubstitués par des groupements électroattracteurs.* Note (*) de MM. **Albert Robert, Jean-Jacques Pommeret** et **André Foucaud**, transmise par M. Henri Normant.

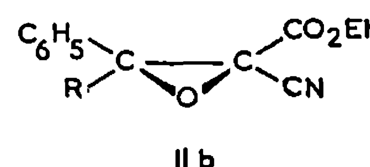
La cycloaddition dipolaire-1.3 d'époxydes gem-disubstitués par des groupements électroattracteurs (CN et CO_2Et) avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle conduit à des dihydrofurannes et s'accompagne d'une isomérisation de l'ylure de carbonyle. Avec les maléates et fumarates de méthyle, la cycloaddition donne, dans chaque cas, deux tétrahydrofurannes dont les structures sont prouvées par R. M. N. Les isomères les plus abondants possèdent un groupe phényle en *cis* d'un groupe ester.

Au cours de ces dernières années, quelques époxydes symétriquement substitués ont été utilisés comme générateur de dipôle-1,3 [([1]) à ([6])] mais les époxydes dissymétriquement substitués n'ont pas été étudiés.

Nous avons ainsi été conduit à examiner la stéréochimie de quelques réactions de cycloaddition dipolaire-1.3 des époxydes (I), (II *a*) et (II *b*) sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle et les maléate et fumarate de méthyle.



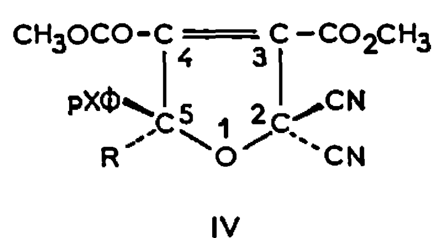


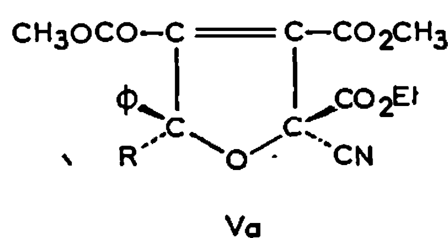


La méthode de synthèse des époxydes (II *a*) et (II *b*) est généralisée à la préparation des dicyanoépoxydes (I) [([7]), ([8])].

Dans les conditions de la cycloaddition (tableau I), les époxydes (I) et (II) sont stables, exceptés les composés (II *a*) et (II *b*) dont la thermolyse conduit à la cétone Φ—CO—CH_2—CH(CN)CO_2Et(III) ([9]).

L'acétylène dicarboxylate de méthyle s'additionne aux époxydes (I) et (II) pour donner respectivement les dihydrofurannes (IV) et (V) dont les structures sont en accord avec les analyses centésimales, les spectres infrarouge, ultraviolet et R. M. N. (tableau I). En particulier, l'absence d'absorption intense, en ultraviolet, au-dessus de 225 nm confirme la position de la double liaison entre les carbones 3 et 4.





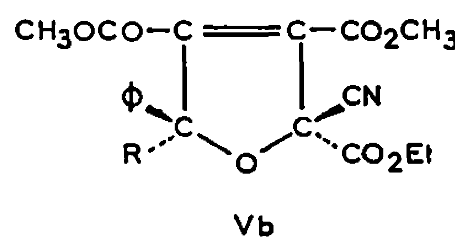


TABLEAU I.

Addition de $CH_3OCO—C{\equiv}C—CO_2CH_3$ *aux époxydes* (I), (II *a*) *et* (II *b*).

Époxydes.	X.	R.	Composés (IV) ou (V).	F(°C).	Conditions de réaction. Durée (h).	t(°C).	R.M.N. ($CDCl_3$). ([a]).	([b]).	([c]).	([d]).	([e]).
(I)	H	H....	(IV)	82	36	110	6,36	3,71	3,91	–	–
(I)	Cl	H....	(IV)	92	36	110	6,32	3,75	3,91	–	–
(I)	CH_3O	H....	(IV)	95	12	110	6,29	3,73	3,93	–	–
(I)	H	CH_3...	(IV)	117	12	160	2,06	3,76	3,94	–	–
(II *a*)	H	H....	(V*a*) + (V*b*)	(*)	3	180	6,30 / 6,20	3,65 / 3,66	3,81 / 3,83	4,35 (***)	1,34 (***)
(II *a*)	H	Φ....	(V)	164	5	190	7,45 / 7,38	3,66	3,83	4,30	1,25
(H *a*) / (II *b*)	H / H	CH_3... / CH_3...	(V) (**)	102	3	180	2,11	3,70	3,82	4,38	1,35

(*) Mélange non fractionné.
(**) Structure (V*a*) ou (V*b*) non précisée.
(***) Signaux confondus pour (V*a*) et (V*b*).
([a]) δ(R); ([b]) δ(OCH_3); ([c]) (OCH_3); ([d]) δ($O\underline{CH_2}CH_3$); ([e]) δ($OCH_2\underline{CH_3}$).

Il apparaît que les époxydes (I) réagissent à des températures plus basses que les époxydes (II). Par ailleurs, les facteurs stériques et électroniques influent très largement sur la réaction [10]. C'est ainsi que les époxydes (I) ($R = CH_3$ ou $R = \Phi$) ne réagissent pratiquement pas à 110°. La réactivité des époxydes (I, R = H) décroît avec X selon la séquence



$$X : CH_3O \gg Cl \simeq H \gg NO_2.$$

Lorsque $X = NO_2$ il n'y a pas de réaction après 36 h à 110°.

Les dihydrofurannes (V*a*) et (V*b*), obtenus en proportion sensiblement égale à partir de l'époxyde (II*a*, R = H) résultent vraisemblablement d'une isomérisation de l'ylure de carbonyle, formé par ouverture corotatoire, de l'époxyde [11], plutôt que d'une épimérisation du composé (V). En effet, si le proton porté par le carbone 5 était mobile, il est probable qu'il migrerait sur le carbone 4, puisque la liaison éthylénique serait alors conjuguée avec le groupement phényle. L'isomérisation de l'ylure de carbonyle devient d'ailleurs évidente lorsque l'époxyde (II*a*) ou (II*b*) est substitué par $R = CH_3$. En effet, ces deux époxydes diastéréoisomères donnent un seul dihydrofuranne (V), à côté de l'ester γ-cétonique (III).

Dans les conditions précédentes, le maléate de méthyle donne, avec les époxydes (I), un mélange de deux tétrahydrofurannes (VI) et (VII). Le composé (VI) le plus abondant, peut être obtenu pur (Rdt 35 % environ) par recristallisations fractionnées, tandis que l'isomère (VII) est en général

purifié par chromatographie sur gel de silice en couche mince (tableau II). Le fumarate de méthyle s'additionne également aux époxydes (I) en donnant les tétrahydrofurannes (VIII) et (IX) (tableau II).

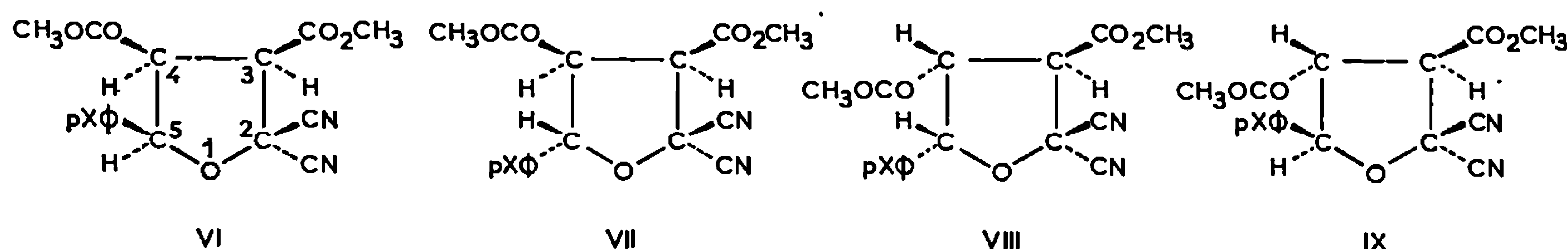


TABLEAU II.

Addition du maléate de méthyle aux époxydes (I).

	F(°C).	δ($CO_2\underline{CH_3}$) C_3.	C_4.	δ(H_3).	δ(H_4).	δ(H_5).	J(Hz). $J_{H_3H_4}$.	$J_{H_4H_5}$.	(VI)/(VII)
(VI); X = H........	164–165	3,89	3,32	4,24	3,78	5,60	7,2	6,2	1,50
(VII); X = H........	101–102	3,91	3,74	4,41	3,69	5,34	10	10	
(VI); X = *p*Cl......	155–156	3,81	3,28	4,18	3,78	5,50	7,0	5,6	1,32
(VII); X = *p*Cl......	96–97	3,90	3,74	4,39	3,65	5,31	10	10	
(VI); X = *p*OCH_3...	137	3,83	3,38	4,24	3,74	5,56	6,7	5,5	2,12
(VII); X = *p*OCH_3...	(*)	3,90	3,71	4,40	(**)	5,30	10,5	10	

(*) Composé incomplètement purifié.
(**) Signal confondu avec OCH_3 vers δ = 3,7.

TABLEAU III.

Addition du fumarate de méthyle aux époxydes (I).

	F(°C).	δ($CO_2\underline{CH_3}$) C_3.	C_4.	δ(H_3).	δ(H_4).	δ(H_5).	J(Hz). $J_{H_3H_4}$.	$J_{H_4H_5}$.	(VIII)/(IX)
(VIII); X = H.......	114–115	3,91	3,25	4,48	4,03	5,66	8,7	8,6	1,63
(IX); X = H.......	(*)	3,90	3,70	4,44	3,76	5,34	10,6	9,8	
(VIII); X = *p*Cl.....	115–116	3,90	3,30	4,46	4,03	5,64	9,37	8,75	1,7
(IX); X = *p*Cl.....	(*)	3,90	3,74	4,40	(**)	5,33	11,1	9,6	
(VIII); X = *p*OCH_3...	92–93	3,90	3,28	4,47	3,99	5,62	8,3	9	1,7
(IX); X = *p*OCH_3...	(*)	3,87	3,68	4,42	(**)	5,30	10	10,4	

(*) L'isomère (IX) n'est pas isolé à l'état pur.
(**) Signaux confondus dans un massif.

On sait que les cycloadditions dipolaires-1.3 aux composés éthyléniques sont des *cis* additions [([12]), ([13])]; il est donc normal que nous obtenions des produits différents selon que le dipolarophile est le maléate ou le fumarate de méthyle. Nous avons par ailleurs vérifié que ces composés ne s'épimérisent pas dans les conditions de leur formation.

L'examen des spectres de R. M. N. permet d'établir les structures de ces tétrahydrofurannes (tableaux II et III). En effet, dans les composés (VI) et (VIII) le groupement ester porté par le carbone 4 est en *cis* d'un groupement phényle; il lui correspond un signal $\delta(OCH_3)$ vers $3{,}30.10^{-6}$, tandis que ce même groupement ester en *trans* du groupe phényle donne un signal à $\delta = 3{,}70$ pour les composés (VII) et (IX).

De plus, dans les composés (VIII) et (IX), le proton H_3, en *cis* d'un groupement ester, est plus déblindé que le proton H_3 dans les composés (VI) et (VII) ([14]). En fin, ces structures sont en accord avec les spectres infrarouges.

Les valeurs des constantes de couplage J_{34} et J_{45} résultent vraisemblablement de conformations privilégiées de ces tétrahydrofurannes. Si l'on considère que le groupement aromatique est en position pseudoéquatoriale, les constantes J_{34} sont en accord avec celles observées pour les diméthoxy-2.5 tétrahydrofurannes ([15]).

Il est remarquable que le tétrahydrofuranne obtenu de façon prépondérante possède, dans chaque cas, le groupement aromatique en *cis* d'un groupement ester; l'étude de la stéréochimie de ces cycloadditions est actuellement poursuivie avec d'autres composés éthyléniques.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) E. F. ULLMAN et J. E. MILKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1315.
(2) W. J. LINN et R. E. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3657.
(3) W. J. LINN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3665.
(4) H. O. BAGBY, C. R. SMITH, J. R. WOLFF et I. A. WOLFF, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2732.
(5) THAP DO-MINH, A. M. TROZZOLO et G. W. GRIFFIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1402.
(6) D. R. ARNOLD, L. A. KARNISKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1406.
(7) A. ROBERT, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1439.
(8) A. ROBERT et A. FOUCAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2531.
(9) J. F. THORPE, *J. Chem. Soc.*, 91, 1907, p. 1004.
(10) R. HUISGEN, *Angew. Chem. Edit. Inter.*, 2, 1963, p. 633.
(11) R. B. WOODWARD et R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 395.
(12) R. HUISGEN, *Angew. Chem. Edit. Inter.*, 2, 1963, p. 565.
(13) R. A. FIRESTONE, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2285.
(14) F. TEXIER, J. JAZ et R. CARRIE, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 646.
(15) D. GAGNAIRE et P. VOTTERO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 164.

*(Groupe de Recherches
de Physicochimie structurale,
Faculté des Sciences,*
B. P. n° 25 A, 35-*Rennes,
Ille-et-Vilaine.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, des nitronaphtalènes substitués, en positions voisines du* NO_2, *par un groupement* $NHCOCH_3$ *ou* $NHCOC_6H_5$. Note (*) de MM. **Michel Jubault** et **Eugène Raoult**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, sur cathode de mercure, des nitronaphtalènes substitués, en positions voisines du NO_2, par un groupement $NHCOCH_3$ ou $NHCOC_6H_5$ conduit :

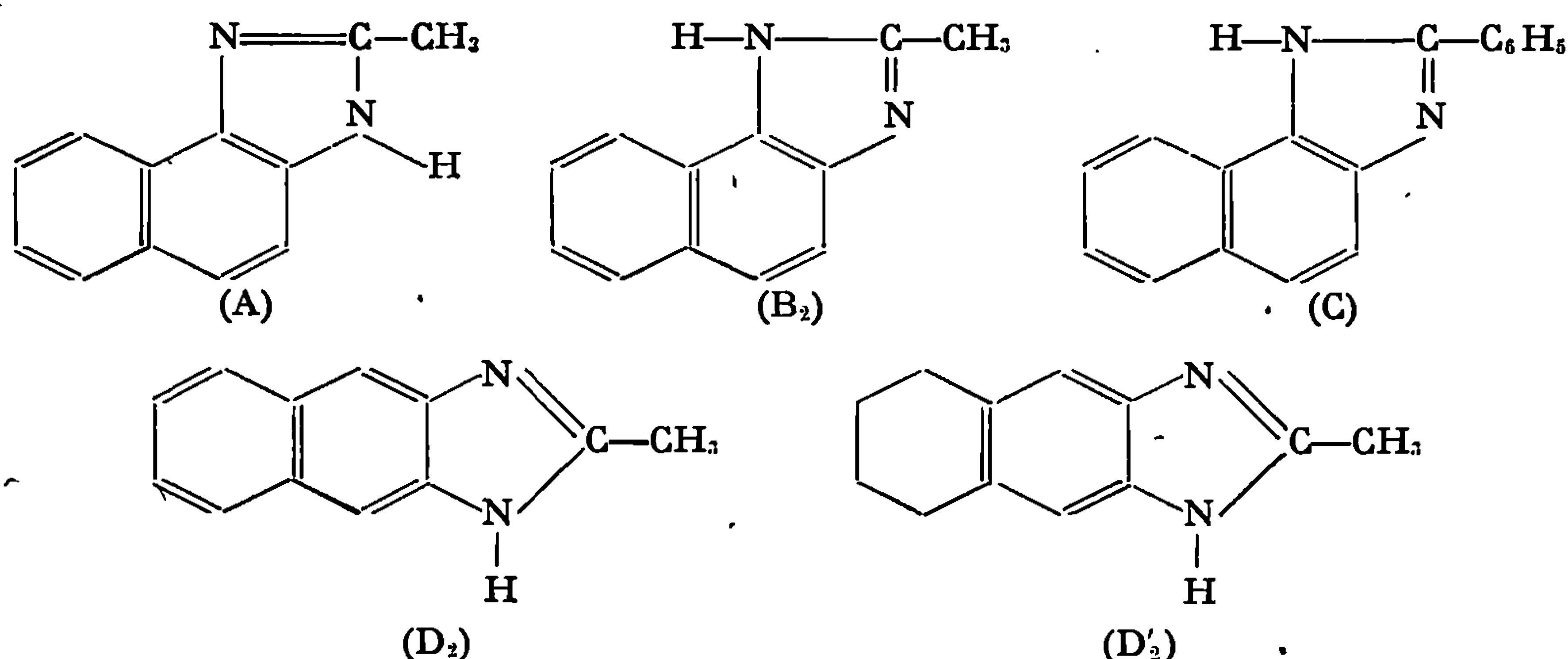
— en milieu neutre ou légèrement acide, aux stades à 4 et 6 F attendus;

— en milieu acide fort, aux composés cyclisés de même degré d'oxydation.

La réduction chimique des dérivés N-acétylés et N-benzoylés des nitro-1 naphtylamine-2 et nitro-2 naphtylamine-1 a déjà été étudiée [(1), (2), (3)]; elle conduit aux stades à 6 F, cyclisés en naphtimidazoles; la réduction catalytique en présence de palladium conduit aux amines libres non cyclisées (3). Il nous a semblé intéressant d'envisager la réduction électrochimique de tels composés, en l'étendant à des composés analogues, et en vue d'obtenir les hydroxylamines ou les oximidazoles correspondants.

Les conditions expérimentales utilisées et les produits obtenus sont indiqués dans le tableau ci-joint. Les composés marqués (*) étaient, à notre connaissance, inconnus jusqu'à ce jour.

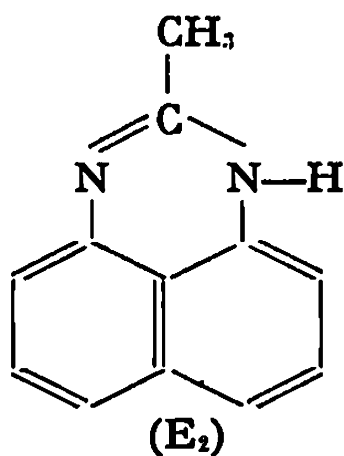
1. Obtention des stades a 6 F. — La réduction, en milieu acide sulfurique N + éthanol (1:1), à température ordinaire, et vers — 900 mV, des acétamino-2 nitro-1 naphtalène (n° I), acétamino-1 nitro-2 naphtalène (n° II), benzoylamino-1 nitro-2 naphtalène (n° III), acétamino-3 nitro-2 naphtalène (n° IV), acétamino-7 nitro-6 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (n° IV'), conduit aux amines cyclisées en imidazoles de formules respectives (A), (B_2) identique à (A), (C), (D_2) et (D'_2).



(A) (B_2) (C)

(D_2) (D'_2)

La réduction des mêmes composés, en milieu neutre ou peu acide, vers — 1600 mV, conduit quantitativement aux amines non cyclisées. Ces amines, placées en milieu acide sulfurique N + éthanol (1-1), se cyclisent plus ou moins lentement à froid, rapidement à chaud, en imidazoles correspondants.

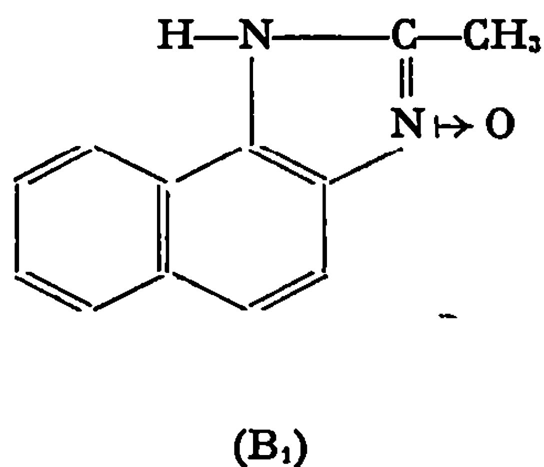


(E_2)

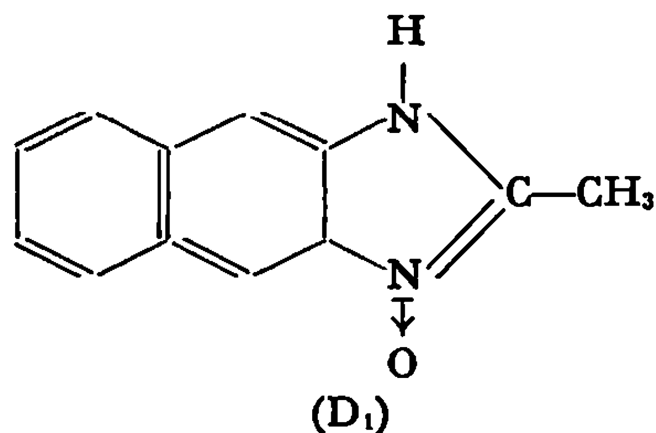
La cyclisation très aisée du stade à 4 F de l'acétamino-8 nitro-1 naphtalène (n° V) en milieu acide, ne nous a pas permis d'isoler le stade à 6 F dans ce milieu; par contre, en milieu neutre, à — 1600 mV, nous avons pu obtenir, à côté du cycle à 4 F, l'amine cyclisée en méthyl-2 périmidine de formule (E_2).

2. Obtention des stades a 4 F. — Le composé n° I se réduit à 6 F quel que soit le milieu et quel que soit le potentiel.

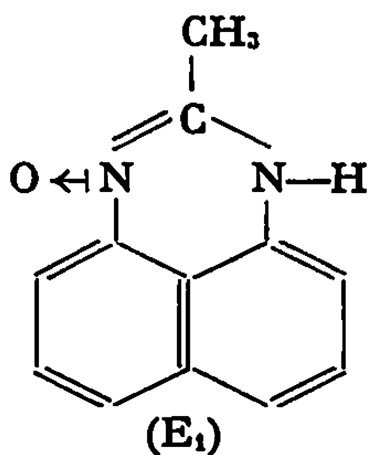
— Par contre, par réduction en milieu acide, à potentiel peu négatif, des composés nos II, IV et V, on obtient les oximidazoles de formules (B_1), (D_1) et l'oxpérimidine de formule (E_1).



(B_1)



(D_1)



(E_1)

— Seuls les composés nos II et V conduisent encore, en milieu neutre, à potentiel peu négatif, aux cycles à 4 F; dans ce même milieu et dans les mêmes conditions de réduction, les hydroxylamines des composés nos III, IV et IV' évoluent vers l'azoxy correspondant.

TABLEAU.

N°.	Conditions de réduction en	E. S. (**).	E (mV E. C. S.).	Caractérisation.	F (°C).	Réf.	Infrarouge (CCl_4) ν_{NH} (cm^{-1}).
I	—NH_2	1	— 300 ou — 900	Naphtimidazole (A) :			
				— libre	169	[3]	3 470 ; $\nu_{C=N}$(nujol) 1 633
				— chlorhydrate	250(d)	[1]	–
				— chlorhydrate à $2H_2O$	250(d)	[1]	–
	—NH_2	2	—1600	Amine libre	172	[3]	Insoluble
II	—NHOH	1	— 200	Oxnaphtimidazole (B_1)	270(d)	[1]	–
	—NH_2	2	—1600	Amine libre	234	[3]	Insoluble
				Picrate	200(d)	–	–
	—NH_2	1	— 900	Naphtimidazole (B_2) :			
				— libre	169	[3]	3 470
				— chlorhydrate	250(d)	[1]	–
				+ Amine libre	234	[3]	–
				+ Oxnaphtimidazole	270(d)	[1]	–
	—NHOH	2	— 550	Oxnaphtimidazole (B_1)	270(d)	–	–
III	—NH_2	2	—1600	Amine libre	244	[3]	Insoluble
	—NH_2	1	— 900	Amine libre	244	–	–
				+ Naphtimidazole (C)	217-218	[3]	3 470
	—NHOH	2	— 700	Azoxy ($C_{34}H_{24}N_4O_3$)	290(d)	(*)	–
IV	—NHOH	1′	— 150	Oxnaphtimidazole (D_1) ($C_{12}H_{10}N_2O$, $1/2H_2SO_4$)	260(d)	(*)	–
	—NH_2	1	—1000	Amine libre ($C_{12}H_{12}N_2O$)	184	(*)	–
				+ Naphtimidazole (D_2)	285(s)	[4]	3 476
	—NH_2	3	—1600	Amine libre	184	(*)	Insoluble
	—NHOH	2	— 600	Azoxy ($C_{24}H_{20}N_4O_3$)	∼350	(*)	–
IV′	—NH_2	2	—1600	Amine libre ($C_{12}H_{16}N_2O$)	178	(*)	Insoluble
	—NH_2	1	— 900	Amine libre	178	(*)	–
				+ Imidazole (D'_2)	257	[5]	3 476
	—NHOH	2	— 700	Azoxy ($C_{24}H_{28}N_4O_3$)	290(d)	(*)	–
V	—NHOH	1	— 150	Oxpérimidine (E_1) ($C_{12}H_{10}N_2O$, $1/2H_2SO_4$)	270(d)	(*)	Insoluble
	—NHOH	2	— 525	Oxpérimidine (E_1) ($C_{12}H_{10}N_2O$, HCl)	250(d)	(*)	»
	—NH_2	2	—1600	Périmidine (E_2)	215(d)	[3]	3 442
				+ Oxpérimidine (E_1)			

(**) Électrolyte-support n° 1 : H_2SO_4 N + éthanol (1-1); n° 2 : $NH_4CH_3CO_2$ (M) + éthanol (1-1); n° 1′ : H_2SO_4 N/2 + éthanol (1-1); n° 3 : Tampon acétate M/2 + éthanol (1-1).

— La facilité de cyclisation, à froid, des stades à 4 et 6 F diminue lorsque l'on passe du composé n° I, au n° II puis au n° IV; elle est vraisemblablement liée à la plus ou moins grande conjugaison des groupements NH_2

(ou NHOH) et $NHCOCH_3$ en positions 1-2 et 2-1, d'une part et en position 2-3, d'autre part.

3. Enfin, cette étude nous a permis de corriger les points de fusion des acétamino et benzoylamino-naphtylamines 1-2 et 2-1 annoncés dans la littérature. Kelly et Day [3] indiquent F 217-218°C tant pour le cycle (C) que pour l'amine non cyclisée correspondante; nous avons trouvé que le cycle (C), obtenu à l'état de monohydrate, se déshydrate vers 100°C et fond effectivement vers 217-218°C; par contre, la benzoylamino-1 naphtylamine-2 fond à 244°C. De même, l'acétamino-1 naphtylamine-2 fond à 234°C et non à 217-218°C [3].

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) R. Meldola, J. V. Eyre et J. H. Lane, *J. Chem. Soc*, 83, 1903, p. 1185-1196.
(2) E. Lellmann et A. Remy, *Chem. Ber.*, 19, 1886, p. 796.
(3) C. F. Kelly et A. R. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1074-1075.
(4) H. Goldstein et M. Streuli, *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 520.
(5) G. Schroeter, *Ann. Chem.*, 426, 1922, p. 74.
(6) F. Sachs, *Ann. Chem.*, 365, 1909, p. 159.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine*).

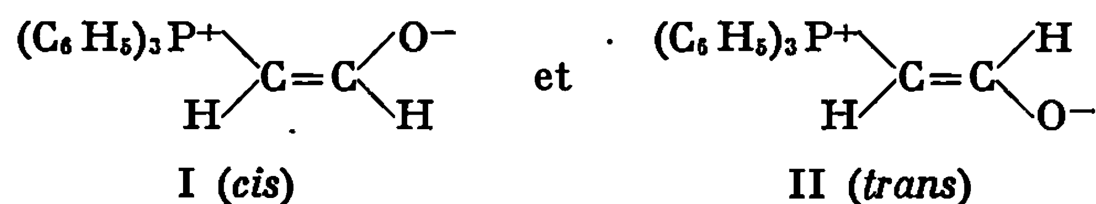
CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérie de conformation et constantes de couplage dans le formylméthylènetriphénylphosphorane* $(C_6H_5)_3P=CH-CHO$. Note (*) de Mme **Marie-Louise Filleux-Blanchard** et M. **Gérard-Jean Martin**, présentée par M. Henri Normant.

L'existence d'une barrière autour de la liaison C—C dans le formylméthylènetriphénylphosphorane $(C_6H_5)_3P=CH-CHO$ est observée par résonance magnétique nucléaire protonique. La grandeur et les signes relatifs des constantes de couplage proton-proton et phosphore-proton sont déterminés et les effets de solvants examinés.

Les acylméthylènetriphénylphosphoranes $(C_6H_5)_3P=CH-CO-R$ ont fait l'objet de plusieurs études par résonance magnétique nucléaire; ainsi la délocalisation électronique [1] et la mobilité du proton méthylénique [[1] à [4]] ont été examinées dans divers systèmes. Dans le cas des esters [$R=OCH_3$ [1], [2], [4] et OC_2H_5 [5]] des isomères de conformation ont été observés.

Nous avons tenté de mettre en évidence une telle isomérie dans la série $R=CH_3$, C_6H_5 et H. Dans les deux premiers cas, le refroidissement jusqu'à — 100°C ne fait apparaître aucun dédoublement du spectre R. M. N. Il semble que la seule forme décelable soit caractérisée par une disposition *cis* de P et de O : une telle représentation a été proposée pour les ylures halogénés [$(C_6H_5)_3P=CX-CO-C_6H_5$ (X = Cl, Br, I)] sur la base d'observations spectrales et de mesures par rayons X à l'état cristallisé [6].

Par contre, pour R = H [15], nous observons dans un large domaine de température (— 60 à + 70°C) la présence de deux isomères en proportions sensiblement équivalentes :



I (*cis*) II (*trans*)

En raison de l'instabilité du composé, la coalescence des systèmes I et II n'a pas pu être atteinte. L'observation de deux conformations jusqu'à 70°C suppose cependant l'existence d'une barrière de rotation C=C relativement élevée.

Les déplacements chimiques ($\pm$ 0,05.10^{-6}) et les constantes de couplage ($\pm$ 0,2 Hz) (spectrographe « Varian » A-60-A) sont rassemblés dans le tableau I.

Constantes de couplage. — Les signes relatifs des constantes de couplage ont été déterminés par irradiation sélective par champ faible (« tickling ») (spectrographe « Varian » HA-100). Les expériences ont été réalisées

TABLEAU I.

Déplacements chimiques et constantes de couplage des isomères I et II du formylméthylènetriphénylphosphorane dans différents solvants.
+, raies masquées.

Solvant.		δ_{CHO}.	δ_{CHP}.	$^2J_{P-CH}$.	$^3J_{P-C=C-H}$.	$^3J_{H-H}$.
CH_2Br_2.	I	8,90	3,68	25	37,8	3,5
	II	8,15	+	–	3,8	11
$CDCl_3$.	I	8,93	3,63	24,6	38	3,6
	II	8,13	4,05	19	3,6	10,8
Méthanol.	I	8,72	≃ 3,95	–	37	3,8
	II	7,9	≃ 4,4	18,5	4,4	10,2
Acétone.	I	8,87	–	–	37,8	3,4
	II	≃ 7,8	–	–	≃ 4	≃ 10,6
$CH_3C{\equiv}N$.	I	8,6	+	–	38	≃ 3
	II	+	+	–	–	–
D. M. S. O.	I	8,8	+	–	≃ 38,5	≃ 3,2
	II	+	+	–	–	–

au voisinage de 0°C afin de ralentir le phénomène d'échange du proton méthylénique [(1) à (4)]. Les constantes de couplage $^2J_{P-H}$ et $^3J_{P-H}$ sont de même signe dans les deux isomères. Ces résultats sont en accord avec des déterminations effectuées par ailleurs sur des dérivés comportant un carbone sp_2 voisin du phosphore [(7), (8)]. Ces deux couplages sont vraisemblablement positifs.

Le tableau II permet de comparer les valeurs observées de J à celles d'autres systèmes éthyléniques phosphorés [(7), (9), (10)].

TABLEAU II.

Valeurs observées des constantes de couplage dans certains dérivés phosphorés.

Composé.	$^3J_{H-H}$ cis.	$^3J_{H-H}$ trans.	$^2J_{P-H}$.	$^3J_{P-H}$ cis.	$^3J_{P-H}$ trans.
III : $P(CH{=}CH_2)_3$	11,76	18,37	11,74	13,62	30,21
IV : $C_6H_5\overset{+}{P}(CH_3)_2CH{=}CH_2$	12,76	18,59	23,98	25,29	48,48
V : $((CH_3)_2N)_2POCH{=}CHSC_2H_5$:					
cis	12,3	–	14,9	–	40,4
trans	–	16,3	16,1	18,4	–

Nous constatons que, dans l'ylure I-II, la délocalisation accentuée de la charge sur l'oxygène provoque une diminution très sensible des constantes de couplage $^3J_{H-H}$ et le plus souvent $^3J_{P-H}$. Dans les dérivés bisubstitués X—CH=CH—Y des corrélations entre les valeurs observées de J_{H-H}

et l'électronégativité E_n des substituants X et Y ont été établies [(11), (12), (13)]. L'ordre de grandeur de E_n associée au groupement $-\overset{|}{\underset{|}{P^+}}-$ dans IV peut être déterminé à partir de ces relations et nous en avons alors déduit une estimation de l'électronégativité de O^{2-} dans le dérivé I-II : la valeur obtenue, $E_n = 4,8$ à 5, est en accord avec la présence d'une structure fortement délocalisée.

Par ailleurs, nous observons des variations de J en fonction de la nature du solvant : les informations restent fragmentaires en raison de l'insolubilité de I-II dans les solvants de constante diélectrique élevée; on observe toutefois un léger accroissement de $^3J_{P-H}$ *trans* avec ε. D'autre part, dans les solvants susceptibles d'interactions spécifiques par liaison hydrogène (CH_2Br_2, $CDCl_3$, méthanol), les constantes de couplage des deux isomères se comportent différemment. Dans la forme I, les valeurs de $^3J_{P-H}$ et δ_{CHO} d'une part, celles de $^3J_{H-H}$ et δ_{CH} d'autre part, varient dans le même sens; par contre, l'effet inverse est observé dans l'isomère II. Ce comportement est vraisemblablement attribuable à l'orientation différente du dipôle dans les deux formes. Un tel phénomène a été proposé par Smith et Ihrig (14) afin d'interpréter les effets de solvants observés sur les couplages $^2J_{H-F}$ et $^3J_{H-F}$ dans le fluorure de vinyle et le trifluoroéthylène.

M. Simalty, Maître de Recherche au C. N. R. S. a fourni des échantillons. M. le Professeur Horeau et Mme Lacombe ont effectué les expériences à 100 MHz.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) F. J. RANDALL et A. W. JOHNSON, *Tetrahedron Letters*, 24, 1968, p. 2841.
(2) H. J. BESTMANN et J. P. SNYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3936.
(3) H. J. BESTMANN, H. G. LIBERDA et J. P. SNYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2963.
(4) H. I. ZELIGER, J. P. SNYDER et H. J. BESTMANN, *Tetrahedron Letters*, 26, 1969, p. 2199.
(5) D. M. CROUSE, A. T. WEHMAN et E. E. SCHWEIZER, *Chem. Commun.*, 1968, p. 866.
(6) A. J. SPEZIALE et K. W. RATTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1963, p. 5603.
(7) J. E. LANCASTER, *Spectrochim. Acta*, 23, 1967, p. 1449.
(8) M. L. FILLEUX-BLANCHARD, M. SIMALTY, M. BERRY, H. CHAHINE et M. H. MEBAZAA, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(9) W. A. ANDERSON, R. FREEMAN et C. A. REILLY, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1518.
(10) R. M. LEQUAN et M. P. SIMONNIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1400.
(11) J. NIWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 2192.
(12) T. SCHAEFFER et H. M. HUTTON, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 3153.
(13) P. LASZLO et P. VON RAGUE SCHLEYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 87.
(14) S. L. SMITH et A. M. IHRIG, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 1181.
(15) La présence d'une isomérie autour de —C—C dans le système $Ph_3P=CH-CHO$ a été envisagée par Bestmann (2).

(*Laboratoire de Chimie organique physique,*
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse des α-aminoaldéhydes par réduction d'α-aminoamides et d'α-aminoesters.* Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, Mme **Lucette Duhamel** et M. **Patrice Siret**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction des α-aminoamides et des α-aminoesters R—CH(NR'_2)—CO—Z (Z=NR''_2 ou OC_2H_5) par les hydrures métalliques : $LiAlH_4$; $LiAlH(OC_2H_5)_3$; $AlH(iC_4H_9)_2$ permet la préparation des α-aminoaldéhydes ou de leurs produits de condensation avec les amines : les triamines-1.1.2. L'influence de l'encombrement et de la basicité du reste aminé NR'_2 sur l'évolution de la réduction est soulignée.

Plusieurs voies d'accès aux α-aminoaldéhydes R—CH(NR'_2)—CHO ont été décrites depuis la découverte de leur isomérisation en aminocétones [(1) à (6)]. Nous proposons une nouvelle méthode qui rend ces composés accessibles à partir des acides carboxyliques, et qui doit permettre d'atteindre des structures nouvelles.

Les α-aminoamides et les α-aminoesters R—CH(NR'_2)—CO—Z (Z = NR''_2; OC_2H_5) ont été préparés par amination des halogénures d'acides α-halogénés et des esters α-halogénés; leur réduction par les hydrures métalliques HM : $LiAlH_4$, $LiAlH(OC_2H_5)_3$, $AlH(iC_4H_9)_2$, selon des techniques décrites [(7) à (10)] a conduit à l'isolement d'α-aminoaldéhydes (6). Pour chaque terme, nous avons dû déterminer les conditions optimales de réduction (tableau I), car l'aldéhyde aminé peut être accompagné d'aminoalcool et de diamine (cas où Z = NR''_2) dont les formations s'expliquent par le schéma classique :

$$\underset{NR'_2}{\text{R—CH}}\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{\text{C}}}\text{—Z} \xrightarrow{\text{HM}} \underset{NR'_2}{\text{R—CH}}\text{—CH}\begin{matrix}\text{Z}\\ \text{OM}\end{matrix}\ [a]$$

$$[a] \xrightarrow{H_2O} \underset{NR'_2}{\text{R—CH}}\text{—CHO} + \text{ZH}$$

$$[a] \xrightarrow{\text{si } Z = NR''_2} \underset{NR'_2}{\text{R—CH}}\text{—}\underset{\oplus NR''_2}{\overset{\|}{\text{CH}}} \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ \text{HM}} \underset{NR'_2}{\text{R—CH}}\text{—}\underset{NR''_2}{\text{CH}_2}$$

$$[a] \longrightarrow \underset{NR'_2}{\text{R—CH}}\text{—}\underset{OM}{\overset{\oplus}{\text{CH}}} + Z^{\ominus} \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ \text{HM}} \underset{NR'_2}{\text{R—CH}}\text{—}\underset{OH}{\text{CH}_2} + \text{ZH}$$

L'aldéhyde aminé a été purifié par distillation dans les cas les plus favorables, ou transformé en une triamine-1.1.2 d'où il peut être régénéré; au préalable, l'amine secondaire formée au cours de la réduction des amides a été éliminée par une technique utilisant le chlorure de benzoyle. C'est la réduction des α-aminoesters par l'hydrure de diisobutylaluminium qui a donné les meilleurs résultats en ce qui concerne les structures étudiées.

TABLEAU I.

Réduction des aminoamides et des aminoesters R—CH(NR'_2)—CO—Z.

R.	NR'_2.	Z.	HM (*).	Conditions expérimentales. Solvant.	r (**).	Durée et température.	Rdt (%) en amino-aldéhyde.
Φ	NC_5H_{10}	OC_2H_5	C	Éther	5	6 h à —72°C	45
–	–	N(Φ)CH_3	A	–	–	6 —12	42
–	–	–	B	–	–	0,5 0	30 (***)
–	–	OC_2H_5	A	–	4	7 —72	29 (***)
–	NC_4H_8	N(Φ)CH_3	–	–	2,9	6 —12	35 (***)
–	NC_4H_8O	–	–	THF	2,9	–	25 (***)
–	N(C_2H_5)$_2$	–	–	Éther	2,8	–	46 (***)
C_2H_5	NC_5H_{10}	–	–	–	2,7	–	27
–	–	OC_2H_5	C	–	3	6 à —72	64
H	–	–	–	–	3	–	63

(*) A : $LiAlH_4$; B : $LiAlH(OC_2H_5)_3$; C : $AlH(iC_4H_9)_2$.
(**) r = (atome-grammes d'hydrogène actif du réducteur)/nombres de moles à réduire.
(***) Isolé sous forme de triamine R—CH(NR'_2)—CH(NC_4H_8O)$_2$.

L'examen des différents produits formés à partir des α-aminoamides dans des conditions identiques, montre que la teneur en α-aminoalcool R—CH(NR'_2)—CH_2OH dépend de la basicité et de l'encombrement du groupement NR'_2 (tableau II; essais 1, 2, 3, 4 : basicités voisines, encombrements décroissants; essais 5 et 3 : encombrements voisins, basicités décroissantes). Des observations analogues ont été faites au cours de la réduction des α-aminoesters.

La formation d'α-aminoalcool au détriment d'α-aminoaldéhyde s'interprète par la décomposition de l'alcoolate [𝒜]. On peut donc penser, qu'il existe dans cet alcoolate [𝒜] une coordination entre les atomes d'azote (NR'_2) et d'aluminium conduisant à un complexe d'autant plus stable que le grou-

TABLEAU II.

Réduction de Φ-CH(NR'_2)—CO—N(Φ)CH_3 *par* $LiAlH_4$:
influence du groupement NR'_2.

Essai (*).	NR'_2.	PK_B de CH_3-NR'_2.	% aminoalcool. (**).
1................	N(CH_3)C_6H_{11}	3,68	30
2................	N(C_2H_5)$_2$	3,71	25
3................	NC_5H_{10}	3,68	0
4................	NC_4H_8	3,92	0
5................	NC_4H_8O	6,62	35

(*) Conditions expérimentales : 2 g d'aminoamide en solution dans 130 ml d'éther sec sont réduits par $LiAlH_4$ (r = 2,9) pendant 6 h à —12°C.

(**) Le % d'aminoalcool indiqué est relatif au mélange aminoaldéhyde aminoalcool : la diamine-1.2 n'étant détectée qu'en faible quantité (< 1 %).

pement NR'_2 est plus basique et moins encombrant. D'autres séries d'expériences réalisées dans notre laboratoire ont mis également en évidence l'influence de ces deux facteurs caractéristiques du groupement aminé [11].

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) A. Kirrmann, L. Duhamel et P. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1732.
(2) A. Kirrmann, L. Duhamel et P. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1091.
(3) L. Duhamel, P. Duhamel et R. N. Bimorghi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1186.
(4) L. Duhamel, P. Duhamel et G. Plé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4423.
(5) L. Duhamel, P. Duhamel et P. Siret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2942.
(6) P. Siret, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Rouen, 24 octobre 1969.
(7) F. Weygand, G. Eberhardt, H. Linden, F. Schäfer et I. Eigen, *Angew. Chem.*, 65, 1953, p. 525.
(8) H. C. Brown et A. Tsukamato, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1089.
(9) L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, D. N. Maslin et I. M. Khorlina, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 2087.
(10) L. I. Zakharkin et I. M. Khorlina, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 619.
(11) J. Gralak, *Thèse de 3e cycle*, Rouen, 27 février 1970.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.)

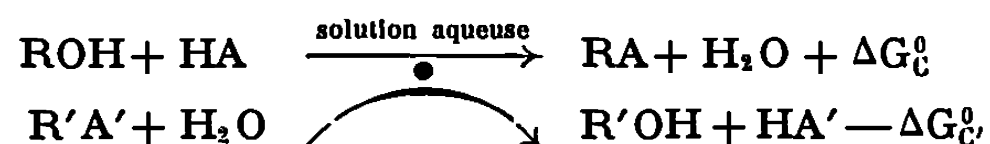


NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Acétylation de la méthylamine par transfert d'énergie en solution aqueuse à partir d'acétate d'éthyle.* Note (*) de MM. **Louis Le Port** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'apport d'énergie provenant de l'hydrolyse en solution aqueuse de l'acétate d'éthyle est utilisé pour acétyler la méthylamine en N-méthylacétamide; cette réaction peut être considérée comme un modèle des processus biochimiques de condensation endergonique par transfert d'énergie.

On sait que les réactions de condensation rencontrées dans les processus biochimiques sont endergoniques et s'effectuent grâce à l'apport d'énergie assuré par le déroulement simultané d'un processus couplant, souvent constitué par une réaction d'hydrolyse, selon



$$\mathrm{ROH + HA \xrightarrow{\text{solution aqueuse}} RA + H_2O + \Delta G^0_C}$$
$$\mathrm{R'A' + H_2O \longrightarrow R'OH + HA' - \Delta G^0_{C'}}$$

avec

$$\Delta G^0_C > 0, \qquad \Delta G^0_{C'} > 0 \qquad \text{et} \qquad \Delta G^0_C + \Delta G^0_{C'} < 0.$$

Nous présentons dans cette Note les résultats théoriques et expérimentaux que nous avons réunis à propos de l'étude en solution aqueuse de la réaction



$$(1) \qquad \mathrm{NH_2CH_3 + CH_3COOEt \rightleftharpoons CH_3CONHCH_3 + H_2O} + \Delta G_1^{0\,app}$$

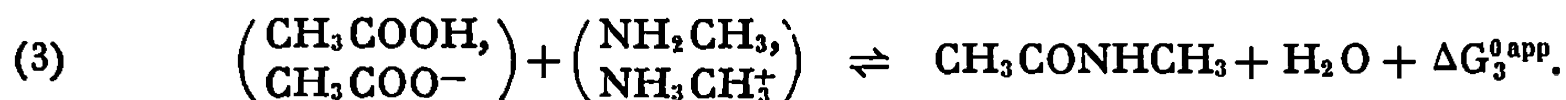
qui peut être considérée comme un modèle de tels processus biochimiques.

Afin de prévoir les conditions expérimentales nécessaires à la mise en place de la réaction de transfert (1), nous avons réuni (*fig.* 1) les diagrammes représentant les variations, en fonction du pH, des enthalpies libres apparentes de condensation de l'acétate d'éthyle CH_3COOEt (1) et du N-méthyl acétamide $CH_3CONHCH_3$ (2) :



$$(2) \qquad \begin{pmatrix}\mathrm{CH_3COOH,}\\ \mathrm{CH_3COO^-}\end{pmatrix} + \mathrm{EtOH \rightleftharpoons CH_3COOEt + H_2O} + \Delta G_2^{0\,app}$$

et



$$(3) \qquad \begin{pmatrix}\mathrm{CH_3COOH,}\\ \mathrm{CH_3COO^-}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\mathrm{NH_2CH_3,}\\ \mathrm{NH_3CH_3^+}\end{pmatrix} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3CONHCH_3 + H_2O} + \Delta G_3^{0\,app}.$$

Cette figure montre que la transacétylation par transfert d'énergie de la réaction (2) prise dans le sens de l'hydrolyse, à la réaction (3) prise dans le sens de la condensation n'est possible que dans le domaine des pH

supérieurs à 5 environ. Dans ce domaine seulement,

$$\Delta G_1^{0\,app} = \Delta G_2^{0\,app} - \Delta G_3^{0\,app}$$

est en effet négative.

Par ailleurs, dans ce domaine de pH, le N-méthylacétamide est métastable à tout pH; l'acétate d'éthyle, métastable en milieu neutre, subit une hydrolyse rapide par catalyse hydroxylique en milieu alcalin.

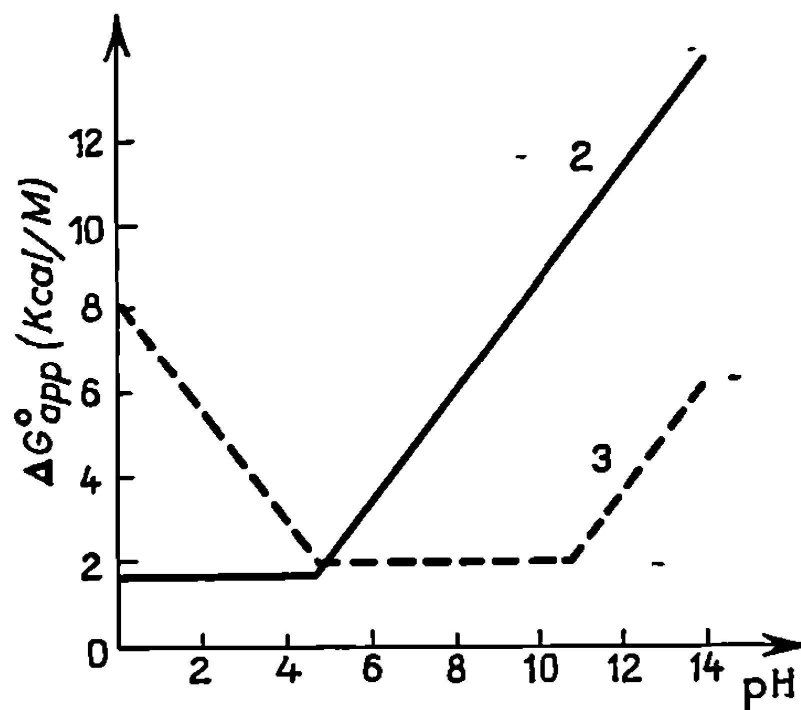


Fig. 1. — Variations d'enthalpies libres apparentes de condensation en fonction du pH. 2 : Acétate d'éthyle; 3 : N-méthylacétamide.

N. B. — Une légère incertitude subsiste quant au positionnement en ordonnées de 3 par rapport à 2.

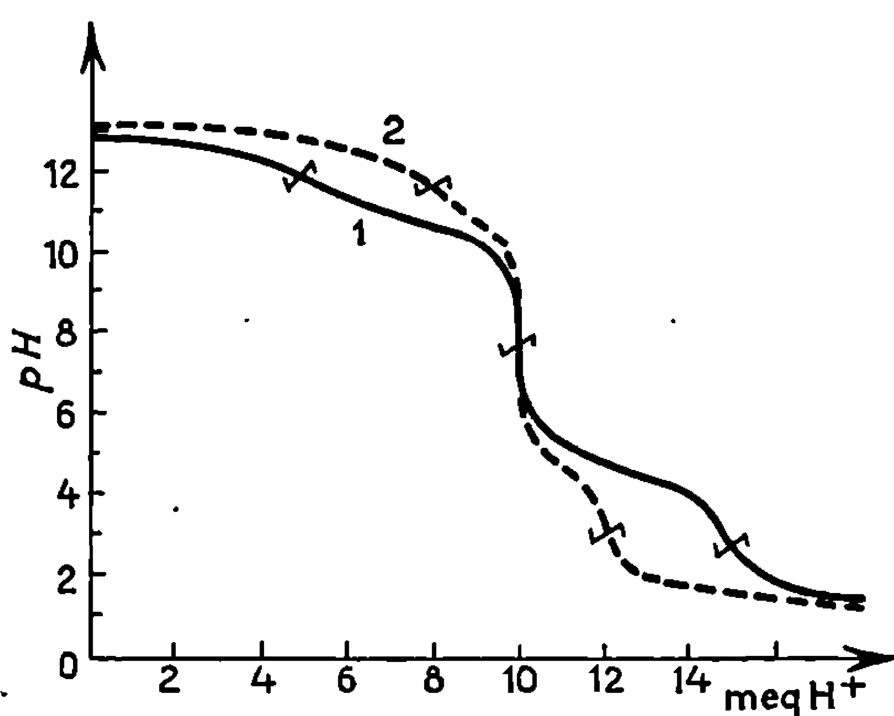


Fig. 2. — Influence de l'ordre d'addition des réactifs.
1 : KOH 10 mM, AcOEt 5 mM, NH_2CH_3 5 mM;
2 : KOH 10 mM, NH_2CH_3 5 mM, AcOEt 5 mM.

En fait, on constate expérimentalement que le mélange CH_3COOEt et NH_2CH_3 amené à des pH inférieurs à 9 environ ne subit aucune évolution appréciable. Par contre, en provoquant l'hydrolyse alcaline de l'ester, des évolutions très différentes du milieu réactionnel sont observables selon que NH_2CH_3 se trouve présent ou non au moment de l'hydrolyse. On constate en effet que la composition du mélange final, déterminée

par dosages acidimétriques, dépend de l'ordre dans lequel les trois réactifs CH_3COOEt, NH_2CH_3 et KOH sont ajoutés les uns aux autres, par exemple en quantités respectives 5, 5 et 10 mM.

a. Lorsque l'addition des réactifs est effectuée dans l'ordre CH_3COOEt, KOH, NH_2CH_3 (courbe 1, *fig.* 2), c'est-à-dire que NH_2CH_3 est introduit même très peu de temps après hydrolyse rapide et totale de CH_3COOEt en CH_3COOK, la solution finale contient quantitativement

$$KOH = NH_2CH_3 = CH_3COOK = 5 \text{ mM}.$$

b. Par contre, lorsque l'addition des réactifs est effectuée dans l'ordre NH_2CH_3, KOH, CH_3COOEt (courbe 2, *fig.* 2), donc que NH_2CH_3 est

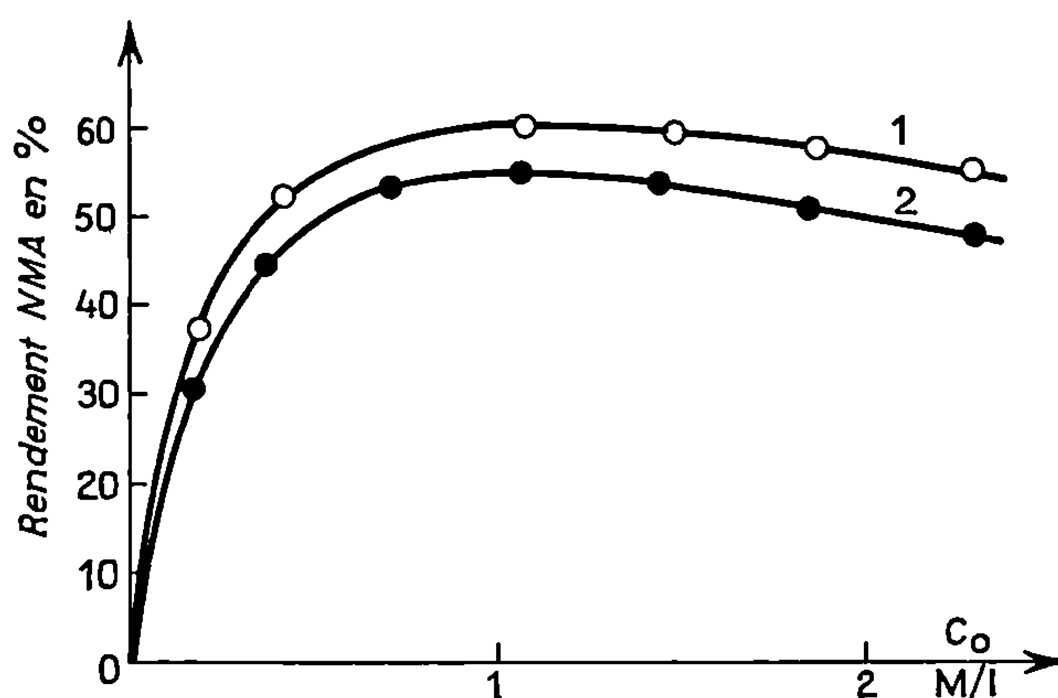


Fig. 3. — Influence de la dilution sur le rendement en NMA.
1 : Milieu aqueux; 2 : Milieu eau-alcool 30 %.

présent dans le milieu alors que l'énergie provenant de l'hydrolyse de l'ester est libérée, la courbe de titrage montre que les bilans de CH_3COOK et de NH_2CH_3 sont plus faibles que dans le cas précédent. Par ailleurs, l'acétate et NH_2CH_3 ont disparu en quantités équivalentes. Un composé sans propriétés acide-base observables en solution aqueuse et formé en quantités équimoléculaires de ces deux réactifs est donc apparu au cours de la réaction. Ce composé, extrait du mélange final, a été identifié par son spectre infrarouge comme étant du N-méthylacétamide $CH_3CONHCH_3$.

Le rendement moléculaire de transfert peut être défini par le rapport

$$\frac{|NH_2CH_3|_{total} - |NH_2CH_3|_{restant}}{|NH_2CH_3|_{total}}.$$

Il est de 58 % pour un milieu réactionnel contenant initialement 2 $M.l^{-1}$ de KOH, 1 $M.l^{-1}$ de NH_2CH_3 et 1 $M.l^{-1}$ de CH_3COOEt.

L'influence de la dilution apparaît sur la figure 3 qui décrit les variations du rendement de transfert en fonction de la dilution dans des

mélanges réactionnels où KOH, NH_2CH_3 et CH_3COOEt sont tous trois à la même concentration C_0.

Ce rendement est maximal pour $C_0 = 1{,}07\ M.l^{-1}$.

Pour des milieux réactionnels initiaux tels que :

— d'une part : $C_0(KOH) = C_0(NH_2CH_3) = 1{,}07\ M.l^{-1}$ et $C(CH_3COOEt)$ variable,

— d'autre part : $C_0(KOH) = C_0(CH_3COOEt) = 1{,}07\ M.l^{-1}$ et $C(NH_2CH_3)$ variable.

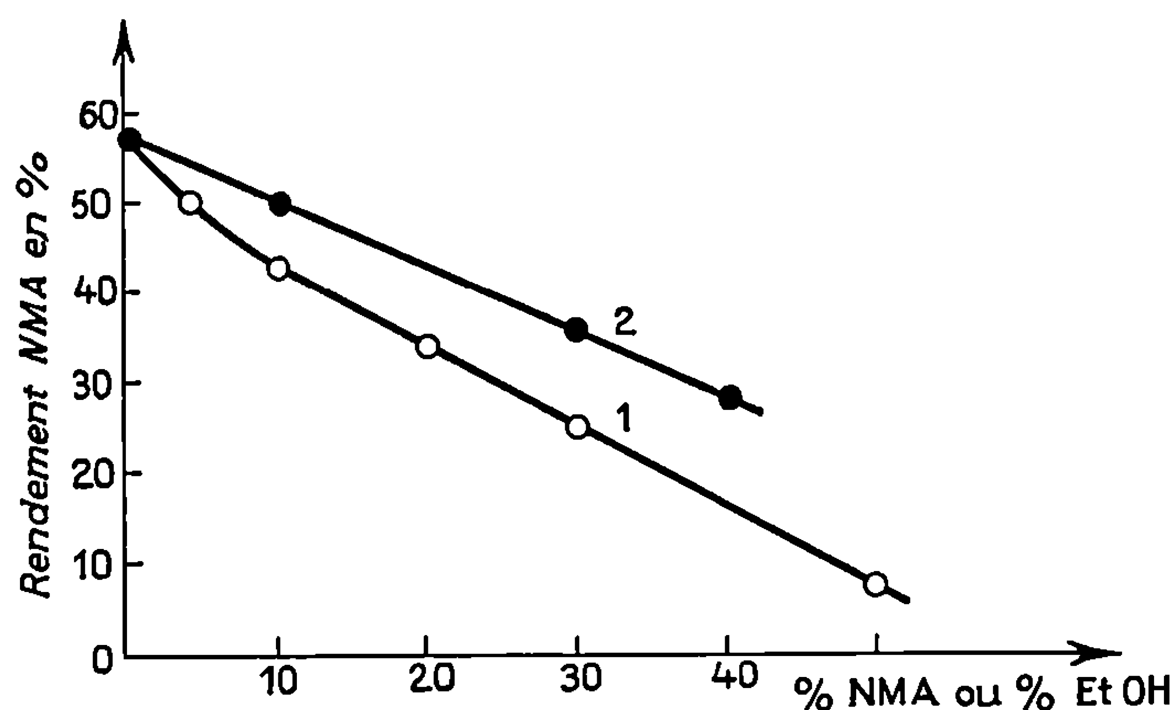


Fig. 4. — Influence de la composition du mélange solvant.
1 : Eau-NMA; 2 : Eau-alcool.

Les courbes représentant les variations du rendement en N-méthylacétamide, calculé par rapport à C_0, en fonction de C présentent des paliers de rendement respectivement de 85 et 80 % pour $C \simeq 2{,}5\ M.l^{-1}$.

L'étude de l'acétylation de NH_2CH_3 pour un milieu réactionnel contenant initialement $2\ M.l^{-1}$ de KOH, $1\ M.l^{-1}$ de NH_2CH_3 et $1\ M.l^{-1}$ de CH_3COOEt a été réalisée en prenant comme solvants : d'une part, des mélanges eau-N-méthylacétamide (NMA), d'autre part des mélanges eau-éthanol (EtOH), puisque le NMA et l'éthanol apparaissent tous deux lors de la réaction. Les variations du rendement de transfert en fonction de la composition de ces mélanges sont représentées respectivement par les courbes 1 et 2 (*fig.* 4).

(*) Séance du 13 avril 1970.

(1) Jenks et Gilchrist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4651.
(2) Morawetz et Otaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 463.

*(Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire d'Énergétique électrochimique,
associé au C. N. R. S.,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination à haute température des diagrammes des systèmes métal-soufre en fonction de la température, de la pression de soufre et de la composition chimique.* Note (*) de MM. **Henri Le Brusq**, **Jean-Pierre Delmaire**, **Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

L'application de la mesure et de la réalisation continues des pressions partielles de soufre à diverses techniques permet une étude complète des systèmes métal-soufre et en particulier de définir leurs domaines de stabilité dans leurs trois paramètres : température, pression de soufre, composition chimique.

Les sulfures sont généralement à haute température des composés non stœchiométriques dont l'écart à la stœchiométrie est très supérieur à celui que peuvent présenter les oxydes [(1), (2)]; le domaine de stabilité des sulfures est représenté en fonction des trois paramètres : température T, pression partielle de soufre P_{S_2} et composition chimique X, par une surface $f(T, P_{S_2}, X) = 0$.

Nous avons déterminé cette surface par la mesure à température constante des variations de la composition chimique en fonction de la pression de soufre.

Cette étude a été menée à bien grâce à la mise au point préalable de deux techniques complémentaires : d'abord le dosage continu et la réalisation de pressions partielles de soufre connues, puis l'utilisation de telles atmosphères gazeuses dans une thermobalance.

Nous avons montré dans une publication antérieure (3) que la loi de variation isotherme de la résistance électrique du sulfure cuivreux en fonction de la pression partielle de soufre,

$$\log R = \log R_0 - 0{,}210 \log P_{S_2} \text{ (atm.)}$$

était vérifiée entre 600 et 800°C dans une grande partie du domaine de stabilité de $Cu_{2-x}S$.

La connaissance de cette loi permet d'associer à chaque valeur de R une pression partielle de soufre et donc de procéder à la température d'expérience à une mesure directe et précise de la pression partielle de soufre.

Les pressions partielles de soufre sont habituellement réalisées, soit en créant un vide partiel dans l'enceinte contenant le sulfure — les mesures sont alors délicates et discontinues — soit par des mélanges H_2S-H_2 de rapport connu mais la précision et la constance des pressions partielles de soufre obtenues est alors très aléatoire; la réalisation des mélanges H_2O-H_2 utilisés dans l'étude des oxydes (4) est nettement plus satisfaisante : la saturation d'un gaz en vapeur d'eau à une température connue donne

une pression partielle de H_2O constante et bien déterminée, l'hydrolyse complète d'un sulfure par la vapeur d'eau permet d'obtenir un gaz contenant une pression partielle de H_2S connue. Nous avons vérifié qu'avec le sulfure d'aluminium, l'hydrolyse est quantitative et la pression partielle de soufre dosée par le fil de $Cu_{2-x}S$ entre 600 et 800°C correspond à la pression partielle de soufre calculée (tableau).

TABLEAU.

Comparaison des P_{S_2}(atm) *calculées et des* P_{S_2}(atm) *mesurées par variation de la résistance électrique d'un fil de* $Cu_{2-x}S$.

600°C.		700°C.		800°C.	
log P_{S_2} calc.	log P_{S_2} mes.	log P_{S_2} calc.	log P_{S_2} mes.	log P_{S_2} calc.	log P_{S_2} mes.
—3,30	—3,25	—2,30	—2,35	—1,50	—1,50
—4,25	—4,25	—3,15	—3,20	—2,25	—2,30
—5,15	—5,20	—4,10	—4,10	—3,30	—3,30
—6,10	—6,10	—5,05	—5,00	—4,15	—4,10
—6,90	—6,95	—5,90	—5,95	—4,95	—5,00
—7,75	—7,80	—6,70	—6,75	—5,80	—5,80
—8,70	—8,70	—7,60	—7,60	—6,70	—6,70
—9,50	—9,50	—8,45	—8,40	—7,55	—7,60

La précision des pressions partielles de soufre réalisées — de l'ordre de $\pm 0{,}05$ en log P_{S_2} — est très supérieure à celle des méthodes habituelles, et la constance dans le temps est excellente.

Le système est constitué d'un saturateur à vapeur d'eau (4) et d'une colonne contenant du sulfure d'aluminium. Le gaz utilisé (N_2 pur, 95 % N_2 + 5 % H_2, H_2 pur) se sature, à une température connue, en vapeur d'eau qui est convertie quantitativement en H_2S. Le mélange gazeux résultant, rigoureusement sec, possède alors une pression partielle de H_2S constante et bien déterminée.

Les domaines d'existence des systèmes métal-soufre sont déterminés par mesure de la pression partielle de soufre résultant de l'équilibre invariant de deux phases à une température constante, et dans un domaine monophasé, la thermogravimétrie isotherme permet d'associer à chaque pression partielle de soufre produite par le générateur une composition chimique précise de la phase étudiée; de plus, les changements de phase peuvent être obtenus de façon réversible et l'on peut ainsi déterminer complètement la surface définie par $f(T, P_{S_2}, X) = 0$.

Dans la thermobalance utilisée, seule la partie du tube laboratoire contenant le sulfure étudié est en atmosphère H_2S-H_2, le reste de l'appareil étant balayé par un courant gazeux (N_2 pur, 95 % N_2 + 5 % H_2, H_2 pur). Ce débit gazeux, maintenu constant et égal à celui provenant du générateur, évite toute erreur due au cracking possible de H_2S dans les parties froides de la thermobalance. De plus, un préchauffage à 600°C du mélange

gazeux avant le four de thermobalance permet d'obtenir un bon équilibre thermodynamique de la phase gazeuse tout en évitant les condensations de soufre.

Les résultats obtenus par cette technique sont vérifiés par mesure des variations isothermes des propriétés électriques (résistance, pouvoir thermoélectrique); bien que les grandeurs mesurées soient beaucoup plus faibles que celles obtenues pour les oxydes [(5), (6)] les changements de phase apparaissent nettement par des discontinuités dans les courbes obtenues.

L'analyse radiocristallographique d'échantillons trempés confirme les changements de phase, mais l'utilisation des rayons X à haute température sous pression de soufre contrôlée permet une étude continue de la structure des systèmes métal-soufre, en particulier pour les produits qui sont altérés par la trempe.

L'application de ces différentes techniques aux systèmes Fe-S, Co-S, Ni-S, Cu-S sera exposée dans des Notes ultérieures.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) A. Z. HED et D. S. TANHAUSER, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 2090-2103.

(2) Y. WILBERT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 316.

(3) J. P. DELMAIRE, H. LE BRUSQ, A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1411.

(4) F. MARION, *Thèse*, Nancy, 1955.

(5) J. J. OEHLIG, H. LE BRUSQ, A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 421.

(6) H. LE BRUSQ, J. J. OEHLIG et F. MARION, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 965.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu*, 80-*Amiens, Somme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relations thermodynamiques fondamentales dans les systèmes de deux phases non miscibles.* Note (*) de M. **Jean Morel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une formule théorique importante, valable dans de nombreux cas, a été établie. Elle s'applique en particulier pour l'étude des tensions interfaciales entre deux liquides non miscibles dénués de propriétés de surface, pour l'étude des tensions superficielles entre un gaz et un liquide sans propriété de surface et pour l'étude des tensions superficielles de ce même liquide par rapport à l'air.

Soient (*a*) et (*b*) deux phases non miscibles. Soit (*i*) la couche interfaciale les séparant. Appelons 1, 2, 3, ..., *j*, ..., P les P constituants du système (ces constituants sont supposés ne pas réagir chimiquement). Appelons enfin $[(n_1)_a, (n_2)_a, \ldots, (n_j)_a, \ldots, (n_p)_a]$, $[(n_1)_b, (n_2)_b, \ldots, (n_j)_b, \ldots, (n_p)_b]$, $[(n_1)_i, (n_2)_i, \ldots, (n_j)_i, \ldots, (n_p)_i]$ les nombres de moles de chaque constituant dans les phases (*a*) et (*b*) et la couche interfaciale (*i*).

A température et à pression fixées, lorsque le système est en équilibre thermodynamique, nous pouvons écrire [(1), (2)] :

$$(1)\qquad (n_1)_a\, d\mu_1 + (n_2)_a\, d\mu_2 + \ldots + (n_j)_a\, d\mu_j + \ldots + (n_p)_a\, d\mu_p = 0,$$

$$(2)\qquad (n_1)_b\, d\mu_1 + (n_2)_b\, d\mu_2 + \ldots + (n_j)_b\, d\mu_j + \ldots + (n_p)_b\, d\mu_p = 0,$$

$$(3)\qquad (n_1)_i\, d\mu_1 + (n_2)_i\, d\mu_2 + \ldots + (n_j)_i\, d\mu_j + \ldots + (n_p)_i\, d\mu_p + A\, d\gamma = 0.$$

A est l'aire de l'interface. $d\mu_1$, $d\mu_2$, ..., $d\mu_j$, ..., $d\mu_p$, $d\gamma$ sont des variations élémentaires des potentiels chimiques et de la tension interfaciale γ, consécutives à des changements de composition du système.

Il est possible d'éliminer entre les équations (1), (2) et (3), deux variations élémentaires de potentiels chimiques ($d\mu_1$ et $d\mu_2$ par exemple).

Ceci conduit à écrire :

$$(4)\qquad d\gamma = -\sum_{j=3}^{j=p} \Gamma_{j,12}\, d\mu_j,$$

$\Gamma_{j,12}$ est une grandeur de dimensions moles.cm^{-2}, appelée « adsorption relative du constituant *j* par rapport aux constituants 1 et 2 ». Parmi les diverses expressions possibles de $\Gamma_{j,12}$, la plus commode semble être la suivante :

$$(5)\qquad \Gamma_{j,12} = f_{j,12}\, \Gamma_j,$$

$\Gamma_j = (n_j)_i / A$ est appelée « adsorption absolue du constituant *j* ».

$f_{j,12}$ est un coefficient sans dimension, s'annulant pour $j = 1$ et 2 et défini par

$$f_{j,12} = 1 - \frac{\left(\frac{n_j}{n_1}\right)_a \left(\frac{n_2}{n_1}\right)_b - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)_l}{\left(\frac{n_j}{n_1}\right)_l \left(\frac{n_2}{n_1}\right)_b - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)_a} - \frac{\left(\frac{n_j}{n_2}\right)_b \left(\frac{n_1}{n_2}\right)_a - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)_l}{\left(\frac{n_j}{n_2}\right)_l \left(\frac{n_1}{n_2}\right)_a - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)_b}. \quad (6)$$

Applications des relations générales a quelques cas particuliers courants. — Parmi les cas fréquemment rencontrés dans la pratique, nous pouvons citer ceux où :

— la phase (a) est constituée d'un solvant principal supposé ici n'avoir aucune propriété de surface, donc n'avoir aucune tendance à s'accumuler dans la couche interfaciale;

— la phase (b) est constituée, soit d'un deuxième solvant principal non miscible avec celui de la phase (a) et n'ayant pas non plus de propriété de surface, soit d'un gaz, soit enfin d'air;

— en plus de ces constituants de base, le système contient un certain nombre de solutés.

Choisissons alors comme constituant de référence 1, le solvant principal de la phase (a) et comme constituant de référence 2, soit le solvant principal de la phase (b), soit le gaz de la phase (b), soit l'azote (par exemple) si la phase (b) est constituée par de l'air.

Appelons, d'autre part, 3, 4, 5, ..., N les divers solutés contenus dans le système et, dans le cas où la phase (b) est constituée d'air, appelons $N + 1$, $N + 2, \ldots, P - 1$, P les différents gaz de l'air, considérés ici comme de simples entités physiques sans propriétés chimiques. Nous pouvons alors écrire de façon très générale :

$$d\gamma = -\sum_{j=3}^{j=N} \Gamma_{j,12}\, d\mu_j - \sum_{k=N+1}^{k=P} \Gamma_{k,12}\, d\mu_k. \quad (4')$$

Le terme $\sum_{k=N+1}^{k=P} \Gamma_{k,12}\, d\mu_k$ n'intervient que dans le cas où la phase (b) est constituée d'air, puisque nous sommes ici en présence d'air ambiant, il est bien évident que les variations de composition du système considéré n'influent aucunement sur les potentiels chimiques des gaz de l'air; donc, pour $k = N + 1, N + 2, \ldots, P - 1, P$, $d\mu_k = 0$ et (4') devient

$$d\gamma = -\sum_{j=3}^{j=N} \Gamma_{j,12}\, d\mu_j. \quad (4'')$$

Cette équation (4″) est formellement identique à l'équation (4) et s'applique à tous les cas particuliers envisagés ci-dessus (il est à remarquer cependant que ceci n'est qu'une identité formelle et qu'il n'y a aucune raison

pour que les valeurs de γ, $\mu_{j,12}$ ou μ_j soient identiques en présence d'azote pur et d'air par exemple).

Intéressons-nous maintenant aux divers solutés contenus dans le système et supposons qu'il existe un certain nombre de solutés n'ayant pas de propriétés de surface et un certain nombre de ces solutés qui possèdent de telles propriétés, c'est-à-dire s'accumulant dans la couche interfaciale où ils se trouvent alors en proportions beaucoup plus grandes que dans la masse des phases (*a*) et (*b*).

Soient 3, 4, 5, ..., M les solutés ayant des propriétés de surface.

Soient M + 1, M + 2, ..., N — 1, N les solutés n'ayant pas ces propriétés.

Nous pouvons écrire l'équation (4″) sous une forme équivalente :

$$(4''') \qquad d\gamma = -\sum_{j=3}^{j=M} \Gamma_{j,12}\, d\mu_j - \sum_{l=M+1}^{l=N} \Gamma_{l,12}\, d\mu_l.$$

Mais, puisque les constituants 3, 4, ..., M s'accumulent dans la couche interfaciale et qu'ils s'y trouvent donc en proportions infiniment plus grandes que dans la masse des phases (*a*) et (*b*), nous pouvons écrire les inégalités :

$$(7) \qquad \left(\frac{n_j}{n_1}\right)_a \ll \left(\frac{n_j}{n_1}\right)_i$$

$$(8) \qquad \left(\frac{n_j}{n_2}\right)_b \ll \left(\frac{n_j}{n_2}\right)_i \qquad \text{avec } j = 3, 4, 5, \ldots, M.$$

Le symbole $\ll$ signifie « très inférieur à ».

Puisque d'autre part, les constituants 1 et 2 n'ont pas de propriétés de surface, ils se trouvent en proportions comparables dans la couche interfaciale et dans les phases (*a*) et (*b*) et nous pouvons écrire :

$$(9) \qquad \left(\frac{n_2}{n_1}\right)_b \sim \left(\frac{n_2}{n_1}\right)_i,$$

$$(10) \qquad \left(\frac{n_1}{n_2}\right)_a \sim \left(\frac{n_1}{n_2}\right)_i.$$

Le symbole $\sim$ signifie « de l'ordre de grandeur de ».

D'après les relations (7), (8), (9), (10) et l'expression de $f_{j,12}$ [relation (6)], il apparaît que $f_{j,12}$ est infiniment voisin de 1 pour les solutés ayant des propriétés de surface ($j = 3, 4, \ldots, M$) et donc que $\Gamma_{j,12}$ est infiniment voisine de l'adsorption absolue Γ_j.

Par contre, il n'est pas possible de conclure pour les solutés n'ayant pas de propriétés de surface ($l = M + 1, M + 2, \ldots, N - 1, N$). Finalement, nous pouvons écrire la relation suivante, valable pour les tensions interfaciales entre deux liquides ou les tensions superficielles entre un liquide et un gaz unique ou de l'air, dans le cas où il existe deux constituants prin-

cipaux dépourvus de propriété de surface :

$$d\gamma = -\sum_{j=3}^{j=M} \Gamma_j d\mu_j - \sum_{l=M+1}^{l=N} \Gamma_{l,12}\, d\mu_l. \tag{11}$$

Rappelons que, dans cette formule, $j = 3, 4, \ldots, M$ sont les constituants ayant des propriétés de surface et que $l = M + 1, M + 2, \ldots, N - 1, N$ sont les constituants dénués de telles propriétés. Cette relation (11) est susceptible d'applications nombreuses, pour l'étude thermodynamique des solutions contenant des agents de surface en particulier.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) P. Souchay, *Chimie générale, Thermodynamique chimique*, Masson et Cie, Paris, VI, 1961.

(2) R. Defay et I. Prigogine, *Tension superficielle et adsorption*, Éditions De Soer, Liège, 1951.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale
des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92-*Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pollution atmosphérique par le peroxyde d'azote.* Note (*) de Mlle **Olga Tanaevsky**, présentée par M. Henri Moureu.

La comparaison de mesures faites en 1956, 1961 et 1969 montre que les concentrations de l'air en peroxyde d'azote ont augmenté d'une manière importante à Paris.

Des mesures journalières du peroxyde d'azote atmosphérique au niveau du sol ont été effectuées durant la période de mai à décembre 1969, d'une manière presque continue, au quai Saint-Bernard (Paris) (latitude 48°52', longitude 02°18'E).

La méthode de dosage utilisée est celle de J. L. Edgar et F. A. Paneth (1). Les valeurs journalières obtenues sont parfois faibles (0,1 à 1 μg/m³ d'air), d'autres fois, moyennes (1 à 10 μg/m³ d'air) et aussi de temps à autre, élevées. Elles atteignent par exemple le 27 juin 1969 : 34,5 μg/m³ d'air. Pour la moyenne journalière en fonction des divers jours de la semaine, on trouve les résultats suivants (en μg/m³ d'air) :

Lundi.	Mardi.	Mercredi.	Jeudi.	Vendredi.
1,4	2,3	1,5	2,9	6,0

Pour les samedis et dimanches quelques mesures ont été faites et on trouve 1 μg/m³ d'air.

Les valeurs les plus élevées correspondent à des jours de circulation plus intense, c'est-à-dire aux vendredis.

La moyenne mensuelle des concentrations en NO_2 pour 1969 est donnée dans le tableau suivant (en μg/m³ d'air) :

Mai.	Juin.	Juillet.	Août.	Septembre.	Octobre.	Novembre.	Décembre.
0,2	2,6	3,0	1,6	1,9	1,4	3,0	6,6

C'est en décembre que l'on constate la plus forte pollution. Déjà, en 1960 Georgii (2) avait trouvé à Francfort des valeurs de NO_2 plus élevées en hiver qu'en été.

Les valeurs obtenues en 1969 comparées à celles observées à Paris en 1956 (3) et en 1961 (4) sont parfois de 10 à 35 fois plus élevées; étant donnée la croissance du parc automobile ces dernières années et le développement des foyers domestiques et industriels, cette augmentation de la concentration du peroxyde d'azote dans l'air d'une ville n'est pas étonnante.

Si le peroxyde d'azote de l'air est en quantité plus importante dans les régions industrielles, c'est aussi un composé normal de l'atmosphère [(3), (4)].

Les résultats obtenus en 1969 indiquent donc une augmentation nette de sa concentration dans l'air d'une ville, augmentation due probablement à la pollution industrielle et aux gaz d'échappement des voitures.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) J. L. EDGAR et F. A. PANETH, *J. Chem. Soc.*, 144, 1941, p. 511-519.

(2) M. W. GEORGII, *Geofis. pura et appl.*, 47, 1960, p. 155-171.

(3) O. TANAEVSKY, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1348.

(4) O. TANAEVSKY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2909.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère,*
Tour 14,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique nucléaire de la coadsorption d'hydrogène et d'oxygène sur l'oxyde de zinc.* Note (*) de
MM. **Michel Guelton, Jean-Pierre Bonnelle** et **Jean-Pierre A. Beaufils**, transmise par M. Marcel Prettre

Le spectre de résonance paramagnétique électronique de l'oxyde de zinc présente un pic à $g = 1{,}96$ attribué aux électrons de conduction [1]. L'étude de ce pic permet une détermination quantitative du nombre des électrons libres.

Deux d'entre nous ont observé que l'oxyde de zinc pouvait chimisorber rapidement et fortement un mélange d'oxygène et d'hydrogène [2].

Le but de ce travail est d'étudier les variations du nombre d'électrons de conduction dans ce phénomène de coadsorption.

Partie expérimentale. — Les mesures ont été réalisées à l'aide du spectromètre « Varian » V 4 502 équipé du système à température variable V 4 557.

L'utilisation d'une cavité double V 4 532 permet de déterminer la concentration en électrons libres par comparaison avec le « strong pitch Varian ».

Le nombre obtenu est corrigé pour tenir compte de l'influence de la température sur le paramagnétisme [3].

La préparation du catalyseur, son traitement préalable et la technique de mise en contact d'un mélange gazeux de composition connue avec le catalyseur, ont été décrites dans une publication précédente [2].

Les expériences ont été faites à 300°C et lorsque le régime stationnaire est atteint.

On constate que le nombre n d'électrons libres ne dépend que du rapport pO_2/pH_2. En traçant $(n_0 - n)^2$ en fonction de $\log(pO_2/pH_2)$ on obtient une droite, n_0 étant déterminé par une méthode d'essais et d'erreurs, donc avec une grande incertitude.

Discussion. — Il a été montré par l'un d'entre nous [4] qu'on pouvait, pour une telle réaction sur un semi-conducteur, prévoir la relation

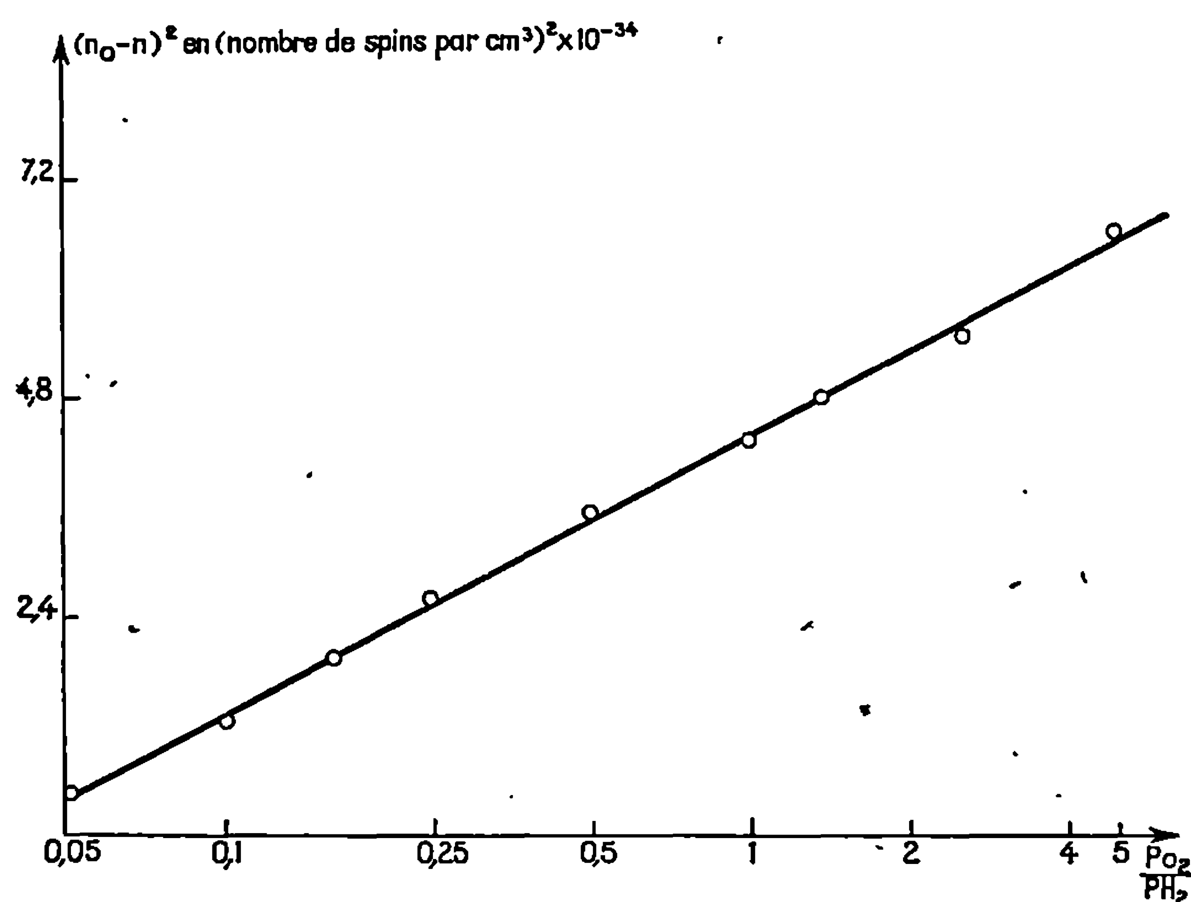
$$e^{-\frac{eV}{kT}} = A\left(\frac{pO_2}{pH_2}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{1}$$

dans laquelle V est la hauteur de la barrière de potentiel à la surface du solide.

On sait d'autre part [5] que la hauteur de barrière est reliée à la charge superficielle q_s par la relation

$$V = \frac{1}{2e\varepsilon D} q_s^2, \tag{2}$$

où ε est la constante diélectrique du solide et D la concentration de donneurs dont l'ionisation fournit les électrons transférés à la surface.



Si $q_S = 0$, $V = 0$ (bande plate), $n = D$.

La conservation de la charge entraîne que

$$(3) \qquad ne + aq_S = eD,$$

a, aire par unité de volume.

Des relations (1), (2) et (3), on tire

$$(4) \qquad (D - n)^2 = \frac{2kT\varepsilon a^2}{3e^2} D \operatorname{Log} \frac{pO_2}{pH_2} + B.$$

C'est bien la relation constatée expérimentalement.

Cependant, les valeurs de D déduites de la mesure de la pente de la courbe de la figure et de la valeur de n_0 sont incontestablement différentes. L'incertitude sur n_0 ne peut rendre compte de cet écart. Par exemple :

$$D = 3.10^{18/\text{cm}^3} \quad \text{pour} \quad n_0 = 3,3.10^{17/\text{cm}^3}.$$

C'est donc que l'hypothèse suivant laquelle les donneurs qui contribuent à la charge superficielle et dont la concentration figure à l'équation (2), ne sont pas tous ionisés en l'absence de barrière de sorte que le nombre d'électrons libres n_0 quand la bande est plate, est très inférieur à D.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) M. Setaka, K. M. Sancier et T. Kvvan, *J. Catalysis*, 16, 1970, p. 44.
(2) J. P. A. Beaufils et J. P. Bonnelle, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4389.
(3) K. A. Muller et J. Schneider, *Phys. Lett.*, 4, 1963, p. 288.
(4) J. P. A. Beaufils, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 7.
(5) P. Aigrain et C. Dugas, *Z. Electrochem.*, 56, 1952, p. 363.

(*Laboratoire de Catalyse,*
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Lille, Nord.*)

CHIMIE DE LA COORDINATION. — *Sur la cinétique de formation de ferriaquopentacyanure par décomposition thermique des solutions aqueuses de ferricyanure de potassium.* Note (*) de Mme **Jacqueline Duplessis-Legros**, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition thermique des solutions aqueuses de ferricyanure de potassium produit en réaction primaire du ferriaquopentacyanure. La réaction est d'ordre un; on a étudié l'influence du pH, de la température, ainsi que de l'addition de ferrocyanure qui exerce une action catalytique.

La décomposition thermique des solutions aqueuses de ferricyanure de potassium a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études et Jimori a reconnu qu'en milieu acide le produit primaire de la réaction est le ferriaquopentacyanure [1]. La présente Note est précisément relative à la cinétique de formation du ferriaquopentacyanure. Le ferriaquopentacyanure a été titré colorimétriquement en mettant à profit la réaction du nitrosobenzène en présence de ferrocyanure en excès; le ferrocyanure réduit le ferriaquopentacyanure en ferroaquopentacyanure, seul susceptible de réagir sur le nitrosobenzène; ce dosage a été effectué en milieu tamponné de pH 10 [2].

La teneur en ferriaquopentacyanure va d'abord croissant linéairement en fonction du temps, puis la production tend à se ralentir. Il est donc permis de penser que, dans la phase initiale, aucune réaction secondaire ni inverse ne se superpose de façon appréciable à la réaction primaire. La réaction primaire est d'ordre un par rapport au ferricyanure. Les constantes de vitesse varient peu avec la concentration initiale; c'est ainsi, par exemple, que, à 25°C, elles sont respectivement égales à 4,16, 4,30, 5,55 et $5{,}83.10^{-8}\ s^{-1}$ pour des solutions de ferricyanure 0,20, 0,10, 0,05 et 0,01 M de pH 1,1 (acide chlorhydrique : 0,10 M); la faible augmentation des constantes de vitesse quand les concentrations diminuent peut être liée à un simple effet de sel. Dans ce qui suit, les comparaisons ont toujours porté sur des expériences effectuées sur des solutions de même teneur en ferricyanure.

Influence du pH. — La vitesse de la réaction est très sensible à l'influence du pH. Il importerait donc d'opérer en milieu tamponné, mais, pour un pH donné, les résultats sont variables avec la quantité de tampon et avec sa nature. Aussi est-il préférable d'acidifier les solutions au moyen d'acide chlorhydrique en excès. Toutefois, il a été possible de tirer parti des déterminations effectuées dans des milieux tamponnés à base de citrates en extrapolant les résultats à concentration nulle de tampon. Ils apparaissent en bon accord avec ceux obtenus par addition d'acide chlorhydrique. Le domaine de pH étudié a été compris entre 4 et 0,5 pour une solution de ferricyanure 0,10 M; les valeurs des constantes de vitesse obtenues à 25° sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Nature du milieu.	pH mesuré.	10^8 k.s^{-1} observé.	calculé.
Tampons aux citrates.....	3,96	0,0975	0,072
(par extrapolation).....	2,97	0,47	0,69
Acide chlorhydrique			
0,02 M..............	1,68	1,67	1,30
0,05 M..............	1,32	2,77	2,74
0,10 M..............	1,10	4,16	–
0,20 M..............	0,80	6,38	6,93
0,30 M..............	0,62	7,75	8,85
0,50 M..............	0,40	12,0	11,7

Les constantes de vitesse sont d'autant plus grandes que les pH sont plus faibles; par analogie avec le cas du ferrocyanure de potassium ([3]), on peut supposer que c'est l'ion acide $Fe(CN)_6H^{2-}$ qui serait seul responsable de la décomposition. Les résultats obtenus s'interprètent de façon satisfaisante en admettant un pK égal à 0,5 pour l'acidité de cet ion; si l'on adopte la valeur $4{,}16.10^{-8}$ s^{-1} pour la constante de vitesse au pH 1,1, on calcule pour les autres pH, en raisonnant sur les concentrations, les valeurs indiquées dans la dernière colonne du tableau; elles sont dans l'ensemble en assez bon accord avec les valeurs déterminées expérimentalement. La constante de vitesse de la réaction primaire de transformation de $Fe(CN)_6H^{2-}$, en ferriaquopentacyanure serait de l'ordre de 21.10^{-8} s^{-1} à 25°C.

Cette valeur de pK apparaît conforme aux données de la littérature, puisque, d'après Jordan et Ewing, les trois pK de l'acide ferricyanhydrique doivent être inférieurs à 1 ([4]); toutefois, la valeur du pK déduite de la présente étude cinétique ne peut être considérée comme certaine. Rappelons en effet, que la valeur du pK de l'ion Fe $(CN)_6H^{3-}$, déduite de la même façon des études cinétiques effectuées sur le ferrocyanure, avait été trouvée égale à 6,15 à 25°C, alors que les déterminations directes ont conduit à des valeurs comprises entre 3,3 et 4,2 ([5]); il faut incriminer, au moins en partie, l'influence de la force ionique.

FORMATION D'UN COMPLEXE BINUCLÉAIRE. — Au fur et à mesure que se forme le ferriaquopentacyanure, il se développe une large bande d'absorption dont le maximum est situé vers 560 nm et dont l'intensité est d'autant plus grande, pour une teneur donnée en pentacyanure, que le ferricyanure est plus concentré, tout au moins quand on opère en milieu citrique au pH 4. L'apparition de cette bande pourrait être liée à la formation du complexe binucléaire μ-cyanodécacyanodiferrate (III) issu de la réaction du ferricyanure en excès sur le ferriaquopentacyanure uninucléaire et dont l'existence a été supposée par G. Emschwiller ([6]). Le ferriaquopentacyanure formé serait donc présent, au moins en partie, sous une forme combinée binucléaire. L'addition de soude fait disparaître progressivement la bande à 560 nm et, dans les milieux acidifiés par l'acide chlorhydrique, cette même bande d'absorption n'apparaît qu'après une période d'induction.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Les cinétiques ont été suivies aux températures de 25, 30, 35 et 40°C, pour des solutions de ferricyanure 0,05 M. Les constantes de vitesses varient conformément à l'équation d'Arrhenius. On calcule une énergie d'activation de l'ordre de 35 kcal.mole^{-1} et un facteur de fréquence égal à 2,2.10^{17} s^{-1}, correspondant à une entropie d'activation de l'ordre de 23 u. é.

INFLUENCE DE L'ADDITION DE FERROCYANURE. — Le ferrocyanure exerce un effet catalytique sur la décomposition des solutions de ferricyanure; cet effet fut déjà observé par Grube en milieu fortement basique ([7]). Pour une solution de ferricyanure 0,10 M, d'acidité chlorhydrique 0,10 M, la réaction est toujours trouvée d'ordre un par rapport au ferricyanure pour les teneur en ferrocyanure expérimentées, à savoir 2 à 10.10^{-4} M. Les valeurs de k multipliées par 10^8 à 25, 30 et 35°C exprimées en seconde^{-1} sont rassemblées dans le tableau II, où sont portées aussi les valeurs correspondantes calculées pour l'énergie d'activation E (kcal.mole^{-1}) et entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$ u. é.

TABLEAU II.

Concentration du ferrocyanure.	k_{25}.	k_{30}.	k_{35}.	E.	$\Delta S^{\neq}$.
0........	4,3	–	27,7 à 30,5	34 à 35,7	23
2.10^{-4}...	20	–	100 à 103	29,2 à 29,8	8,85
4 » ...	27	61	125	28 à 29,3	3,4
10 » ...	34	73,7	–	27,7	2,85

Les constantes de vitesse k augmentent avec la concentration du ferrocyanure, mais ne varient pas de façon linéaire. Les énergies d'activation sont nettement plus faibles en présence de ferrocyanure, comme cela est souvent le cas pour les réactions catalysées. Mais on observe aussi une forte diminution des entropies d'activation. On peut noter que, lorsque la concentration du ferrocyanure va croissant, les valeurs des énergies et entropies d'activation tendent à se rapprocher des valeurs que l'on trouve pour la réaction de décomposition des solutions de ferrocyanure seul ([5]), bien que, dans les conditions opératoires ci-dessus décrites, la décomposition propre du ferrocyanure soit négligeable. On peut se demander si la forme acide du ferrocyanure ne provoquerait pas une décomposition de la forme basique du ferricyanure, peut-être du fait de l'existence d'une association éventuelle transitoire entre les deux ions.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) S. JIMORI, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 167, 1927, p. 168.
(2) G. EMSCHWILLER, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 72.
(3) G. EMSCHWILLER et J. LEGROS, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 44.
(4) J. JORDAN et G. EWING, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 587.
(5) J. LEGROS, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 914.
(6) G. EMSCHWILLER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 692.
(7) G. GRUBE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 84, 1913, p. 190.

(Laboratoire de Chimie physique, École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Potentiels dans les électrolytes solides comparés aux potentiels en milieu liquide.* Note (*) de M. **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

Une pile mixte, isotherme, est utilisée pour la mesure des potentiels en milieu solide par rapport à une électrode de référence en milieu liquide. Cette pile comporte une électrode de cuivre incluse dans un électrolyte solide $CuCl_2$ + LiCl-KCl et une électrode au calomel en milieu aqueux saturé de KCl; les deux parties de la pile sont séparées par un diaphragme poreux.

Dans l'électrochimie des milieux fondus et solides, la multiplicité des solvants et l'étendue de la gamme des températures rendent difficile l'adoption d'une électrode de référence universelle. Par suite de l'absence de solution générale à ce problème, il en est résulté l'apparition de nombreuses électrodes de référence particulières [(1), (2)]. Il serait cependant intéressant de pouvoir exprimer tous les potentiels par rapport à une référence unique. La comparaison des tensions d'électrode a conduit à définir la tension standard non isotherme d'une électrode (3). Ceci permet, en principe, d'exprimer les tensions en milieu fondu et solide par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Dans ce but, une étude expérimentale a été réalisée pour déterminer des potentiels en milieu fondu par rapport à une électrode de référence en milieu aqueux (4).

Le présent travail consiste à mesurer des potentiels dans un électrolyte solide par rapport à une électrode de référence plongée dans un électrolyte liquide. Pour cela on réalise une pile mixte, isotherme, comportant un électrolyte à l'état solide séparé d'un électrolyte aqueux par un diaphragme poreux.

L'électrolyte solide est un mélange formé par l'eutectique LiCl-KCl auquel on ajoute des quantités variables de chlorure cuivrique, $CuCl_2$. Une électrode de cuivre est partiellement plongée dans le mélange à l'état fondu, puis l'ensemble est refroidi; une partie de l'électrode se trouve ainsi incluse dans l'électrolyte solide.

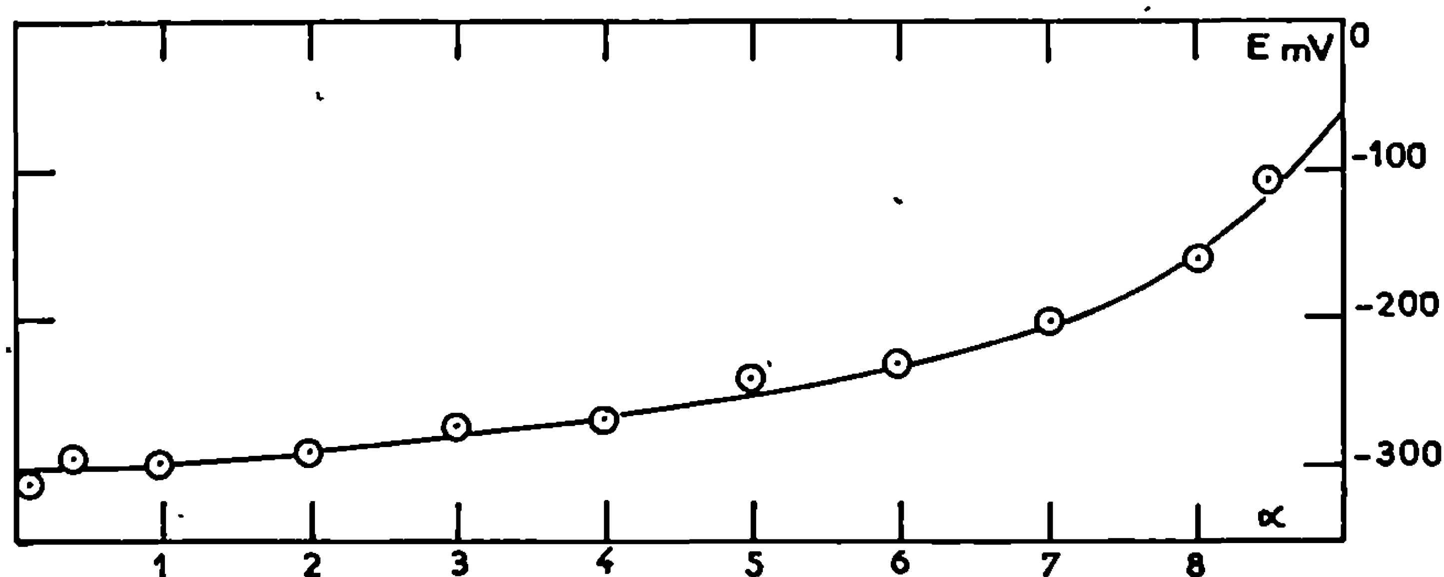
Une électrode de référence au calomel, en solution KCl saturée, est utilisée pour former la seconde électrode. Un diaphragme poreux, en verre fritté, imprégné de la solution assure la jonction entre les deux types d'électrolytes. La pile mixte peut être ainsi schématisée



$$\underset{\text{solide}}{Cu/CuCl_2 + \text{LiCl-KCl}}/\text{Diaphragme}/\underset{\text{liquide}}{\text{Solution saturée } KCl/HgCl/Hg}.$$

La figure montre les résultats obtenus. On a porté en abscisses le rapport en poids $\alpha = CuCl_2/CuCl_2 + \text{LiCl-KCl}$. Les potentiels sont mesurés à la température de 24°C.

La mesure de ces potentiels fait intervenir différents facteurs dont il faut tenir compte pour donner une valeur précise du potentiel d'une électrode en milieu solide par rapport à ceux mesurés en milieu liquide. Un potentiel d'interface liquide/solide intervient. Selon la solubilité de l'électrolyte solide, on se trouvera en présence d'un interface plus ou moins bien défini. Dans le cas présent, il s'agit d'un interface évoluant avec le



Potentiels de l'électrode en milieu solide par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée. $\alpha = CuCl_2/CuCl_2 + LiCl\text{-}KCl$ (rapport pondéral).

temps par suite de la solubilité du solide considéré. Dans le cas d'un électrolyte formé par un verre à l'état solide, par exemple, l'interface sera bien défini et l'on retrouvera les problèmes d'interface longuement étudiés pour l'électrode de verre ([5]).

Un potentiel de diffusion intervient également, potentiel variable par suite de l'évolution du gradient de concentration des produits qui diffusent. La somme de ces potentiels d'interface et de diffusion est en général difficile à évaluer, cependant elle pourra dans certain cas être rendue assez faible.

Enfin la perturbation du potentiel de l'électrode elle-même, en milieu solide, peut être due aux molécules et aux ions diffusant du liquide dans le solide. On peut pallier cet inconvénient en opérant avec des épaisseurs suffisantes d'électrolyte solide. D'autre part une étude que l'on a réalisée avec des quantités non négligeables de liquide diffusant montre une évolution assez faible du potentiel de l'électrode.

(*) Séance du 25 mai 1970.

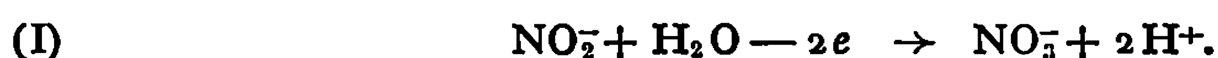
(1) J. Hladik, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1966.
(2) G. Morand et J. Hladik, *Electrochimie des sels fondus*, II, Masson, Paris, 1969.
(3) G. Milazzo et R. Defay, *J. Electroan. Chem.*, 2, 1961, p. 419.
(4) M. Abraham, *Thèse Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1963.
(5) G. Eisenman, *The Glass electrode*, Interscience Publishers, New-York, 1966.

(*Laboratoire de Physique générale*,
9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Les propriétés électrochimiques des composés oxygénés de l'azote en milieux organiques. Oxydation de l'ion nitrite.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis** et **Denis Serve**, transmise par M. Louis Néel.

Au sein du nitrométhane, l'ion nitrite NO_2^- s'oxyde sur électrode de platine poli en le dimère N_2O_4 du dioxyde d'azote. Le transfert de charge est accompagné par la réaction de ce dimère avec l'ion NO_2^- et par des réactions d'hydrolyses imputables à l'eau résiduelle. L'importance de ces réactions secondaires peut être modifiée par l'addition de divers réactifs à la solution.

Poursuivant notre étude générale (1) des propriétés électrochimiques que présentent les oxydes d'azote et les ions oxygénés correspondants dans le nitrométhane (2), il nous a paru intéressant d'aborder l'oxydation de l'ion nitrite NO_2^-. A notre connaissance, l'électrochimie de cet ion en milieu organique n'a jamais été étudiée. En milieu aqueux, il s'oxyde sur électrode de platine selon un processus qui débute par un transfert monoélectronique (3) mais une électrolyse à potentiel contrôlé (3b) correspond, en fait, à une réaction globale biélectronique qui peut s'écrire :



$$(I) \qquad NO_2^- + H_2O - 2e \rightarrow NO_3^- + 2H^+.$$

L'oxydation sur platine en milieux de nitrates alcalins fondus a été étudiée par divers auteurs [(4) à (6)] qui notent l'existence d'une première étape réversible à laquelle ferait suite, dans certains cas (6), une oxydation de l'oxyde NO_2 adsorbé qui a d'ailleurs été mise en doute (4).

Dans le nitrométhane 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium, une solution de nitrite de tétraéthylammonium 2.10^{-3} M désoxygénée à l'argon présente sur une électrode tournante à disque de platine poli une courbe voltampérométrique formée de quatre vagues à température ordinaire. La première d'entre elles, qui possède également le courant limite le plus intense, n'a un potentiel de demi-vague reproductible [$E_{1/2} = 0{,}77 \pm 0{,}01$ V par rapport au système Ag/AgCl (2)] que sur une électrode fraîchement polie. Les potentiels de demi-vague des trois autres vagues sont respectivement de 1,38, 1,72 et 2,30 V. La dernière peut être attribuée à l'ion nitrate qui constitue donc certainement l'un des produits des réactions accompagnant l'oxydation proprement dite de l'ion nitrite. L'importance des réactions chimiques couplées aux réactions de transfert de charge est indiquée par la forte dépendance de l'allure de la courbe voltampérométrique vis-à-vis de la vitesse de rotation de l'électrode et de la température. La première vague a un coefficient de température égal à 1 % par degré; par contre, celui de la deuxième vague est égal à 3 ± 1 % par degré.

Nous nous limiterons ici à la description des phénomènes qui correspondent à la première vague et qui, ainsi que nous avons pu le constater, ne résultent pas d'une particularité du solvant nitrométhane puisqu'ils se produisent également dans le nitrobenzène et l'acétonitrile [7]. En dépit de son manque de reproductibilité qui rend son interprétation difficile, cette première vague peut être attribuée à une oxydation de l'ion nitrite, monoélectronique et d'ordre 2,

(II) 

$$2NO_2^- - 2e \rightleftarrows N_2O_4,$$

que viennent perturber des réactions chimiques couplées consommatrices de l'espèce initiale.

En effet, bien que le coefficient de température de la première vague soit de l'ordre de grandeur de celui qui est habituellement observé pour un processus contrôlé par la diffusion pure, on note une légère croissance du rapport $i_{lim}/N^{1/2}$ lorsque la vitesse de rotation de l'électrode N varie de 160 à 2 000 t.mn^{-1}. Cet écart au contrôle diffusionnel est d'ailleurs confirmé par la croissance du rapport $i_p/v^{1/2}$ avec l'augmentation de la vitesse de balayage v au cours d'un tracé de voltammétrie cyclique. Par ailleurs, le courant limite, comparé à celui de la vague que présente l'ion nitrate dans les mêmes conditions [1a], semble trop faible d'environ 30 % pour correspondre à un échange monoélectronique contrôlé par la diffusion. La détermination de l'ordre de la réaction électrochimique selon la méthode de Frumkin et Tedoradze [8] fournit une valeur moyenne de 2,0 $\pm$ 0,3 mais, selon les essais, c'est l'une ou l'autre des deux transformées logarithmiques $E = f[\log i/(i_{lim} - i)^2]$ ou $E = f[\log i/(i_{lim} - i)^3]$ qui se rapproche d'une droite. Le pic d'oxydation de l'ion nitrite sur un enregistrement de voltammétrie cyclique réalisé avec une vitesse de balayage $v = 2$ V.mn^{-1} est caractérisé par une valeur $E_{pa} - E_{p/2}$ variable selon les essais mais toujours comprise entre les valeurs 0,041 et 0,052 V qui ont été prévues pour l'échange de deux électrons dans une réaction dont l'ordre est égal, respectivement, à 2 ou 3 [9].

On observera, qu'effectivement, l'ensemble de ces résultats s'interprète bien si l'on admet que l'étape primaire constituée par la réaction (II) est accompagnée de réactions chimiques consommant un ion NO_2^-.

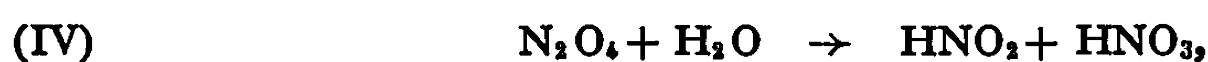
La nature de la principale de ces réactions est précisée par les résultats suivants. En premier lieu, une voltammétrie cyclique réalisée à la vitesse $v = 20$ V.mn^{-1} et limitée à la première vague de la courbe voltampérométrique (potentiel d'inversion égal à 1,1 V) présente, en plus du pic d'oxydation de l'ion NO_2^-, un pic cathodique ($E_{pc} = 0,66$ V) qui a pu être attribué à l'anhydride N_2O_3 grâce à une étude indépendante de celui-ci [7]. Ce résultat et la formation, déjà signalée, d'ions nitrates permettent de supposer que la réaction couplée au transfert (II) est

(III) 

$$N_2O_4 + NO_2^- \rightarrow N_2O_3 + NO_3^-.$$

L'existence de cette réaction, qui vient d'être signalée par ailleurs [10], peut être aisément caractérisée à l'aide des déformations que subit la courbe voltampérométrique d'une solution de nitrite de tétraéthylammonium dans laquelle on fait barboter du dioxyde d'azote qui, du fait de sa dimérisation [11], réagit sous la forme N_2O_4 au moins partiellement ionisé en $NO^+NO_3^-$ [12].

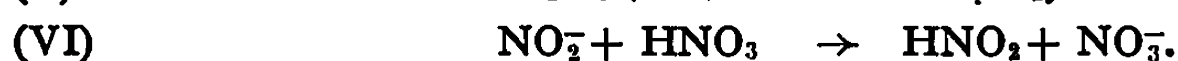
Les résultats d'électrolyses à potentiel contrôlé effectuées à 1,0 V_1 pour des concentrations en nitrite voisines de 3.10^{-3} M, sont également en assez bon accord avec cette interprétation. La courbe $\log i = f(t)$ enregistrée au cours de l'électrolyse est une droite, ce qui traduit la rapidité des réactions chimiques couplées au transfert de charge. En outre, la courbe voltampérométrique de la solution et sa courbe de dosage acide-base tracées après électrolyse [7] permettent de caractériser la présence de l'acide nitreux et des ions nitrates, ces derniers pouvant provenir non seulement de la réaction (III) mais aussi de l'inévitable intervention de l'eau résiduelle qui, comme dans le cas des autres dérivés oxygénés de l'azote précédemment étudiés [1], complique singulièrement l'électrochimie de l'ion nitrite :



(IV) $N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3,$



(V) $N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\,HNO_2,$



(VI) $NO_2^- + HNO_3 \rightarrow HNO_2 + NO_3^-.$

Quel que soit le pourcentage de dimère N_2O_4 disparaissant respectivement selon les réactions (III) et (IV), le bilan coulométrique théorique doit être de 0,66 F par ion-gramme de nitrite. En fait, pour un milieu dont la teneur en eau résiduelle est de l'ordre de 5.10^{-3} M, la valeur effectivement trouvée est égale à $0{,}55 \pm 0{,}05$. Ce déficit par rapport à la valeur 0,66 peut être expliqué en considérant l'existence de réactions chimiques supplémentaires telle que la réaction sur l'ion nitrite de l'oxyde azotique NO provenant de la décomposition partielle de N_2O_3 et de la dismutation de HNO_2 [7]. Il semble que la présence d'eau supprime ces réactions supplémentaires puisque, en sa présence à des concentrations de l'ordre de 0,05 à 0,20 M, on note une coulométrie de 0,66 F par ion-gramme de nitrite.

L'importance des réactions couplées au transfert de charge primaire (II) peut être modifiée par l'addition de divers réactifs à la solution de nitrite et les phénomènes ainsi observés constituent autant de preuves qui sont en faveur des processus réactionnels qui ont été précédemment avancés.

L'addition d'un composé non électroactif aux potentiels correspondants à la première vague de l'ion NO_2^- mais très réactif vis-à-vis de l'oxyde N_2O_4 peut supprimer en grande partie les réactions accompagnant le transfert de charge. C'est ainsi que la dissolution de styrène à la concentration 0,5 M restitue à la première vague de la courbe voltamépérométrique le courant limite que l'on peut attendre pour un transfert d'un électron par ion NO_2^-,

du fait de la disparition rapide ([13]), à l'électrode, de l'oxyde NO_2. Une électrolyse à potentiel contrôlé présente alors une coulométrie qui se rapproche également de la valeur théorique de 1 F par ion-gramme de nitrite.

A l'inverse, les réactions soustrayant les ions nitrites à l'oxydation électrochimique peuvent être majorées. C'est ce que l'on observe, par exemple, au cours d'électrolyses effectuées sous atmosphère d'oxygène, l'espèce principale issue de ces réactions étant l'ion nitrate ([7]).

Par ailleurs, diverses espèces radicalaires fugaces ont pu être détectées par résonance paramagnétique électronique au cours de l'oxydation électrochimique de l'ion nitrite sous atmosphère d'argon. Les détails apparaîtront dans une prochaine publication.

(*) Séance du 4 mai 1970.

([1]) (a) G. Cauquis et D. Serve, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1516; (b) G. Cauquis et D. Serve, *Ibid.*, 266, série C, 1968, p. 1591; (c) G. Cauquis et D. Serve, *Ibid.*, 267, série C, 1968, p. 460.

([2]) G. Cauquis et D. Serve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 302.

([3]) (a) N. Tanaka et K. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 1956, p. 837; (b) G. Raspi et F. Pergola, *Chimica Industria*, 45, 1963, p. 1398.

([4]) P. G. Mc Cormick et H. S. Swofford, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 146.

([5]) L. E. Topol, R. A. Osteryoung et J. H. Christie, *J. Phys. Chem.*, 70, 1968, p. 2857.

([6]) D. Inman et J. Braunstein, *Chem. Comm.*, 1966, p. 148.

([7]) *Voir* les détails supplémentaires dans G. Cauquis et D. Serve, à paraître au *Bull. Soc. Chim. Fr.*

([8]) A. N. Frumkin et G. A. Tedoradze, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 251.

([9]) M. S. Shuman, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 142.

([10]) M. N. Hughes et H. J. Nicklin, *Chem. Comm.*, 1969, p. 80.

([11]) Dans les solvants organiques, l'équilibre de dimérisation de NO_2 est fortement déplacé vers le dimère. *Voir*, par exemple, T. F. Redmond et B. B. Wayland, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 1626.

([12]) A propos de la dissociation de N_2O_4 dans le nitrométhane, *voir* C. C. Addison, N. Hodge et J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2631.

([13]) A propos de la grande réactivité du styrène vis-à-vis de l'oxyde NO_2-N_2O_4, *voir*, par exemple, A. I. Titov, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 557 et 573.

(*Laboratoire d'Électrochimie organique et analytique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,* Cedex 85, 38-*Grenoble, Isère.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Décomposition des alliages pseudo-binaires* Cu-NiMn. Note (*) de MM. **Jacques Rolland, Pierre Priester** et **Donald Whitwham**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'alliage stœchiométrique NiMn, de structure α (c.f.c.) à haute température, devient t.f.c. ordonné (phase θ) à la température ordinaire, isomorphe de CuAuI (1). Plus récemment, une phase t.f.c., voisine de la phase θNiMn, a été révélée par diffraction X dans un alliage Cu-70 % NiMn, après un revenu de 1000 h à 400°C (2). Par ailleurs, les alliages pseudo-

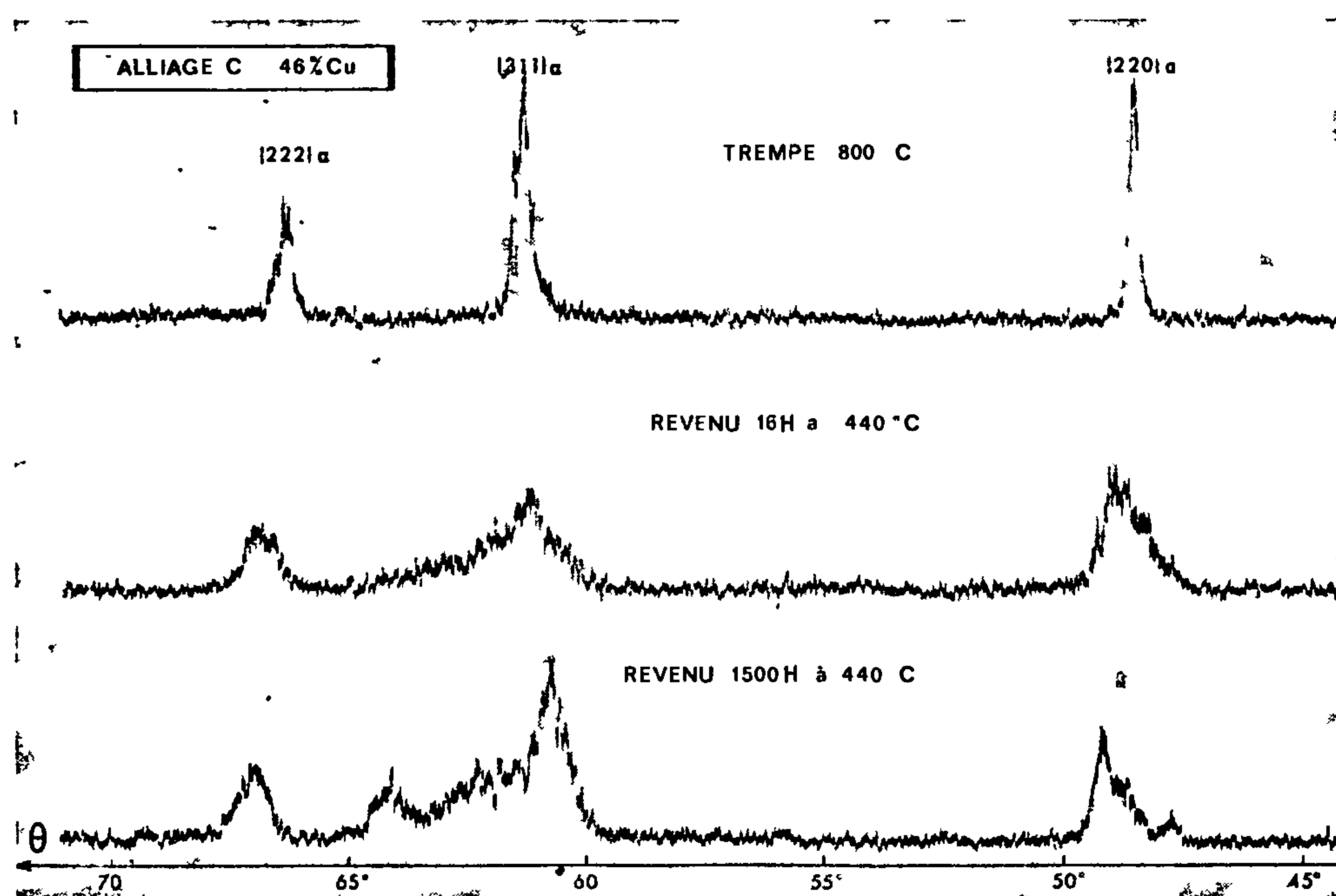


Fig. 1. — Alliage 46 % Cu-54 % NiMn après trempe à 800°C, et après revenus de courte et longue durées (CD et LD). On observe la disparition des raies de la phase α (c. f. c.) de l'alliage trempé et leur remplacement progressif par des raies des deux phases α′ (c. f. c.) et θ (t. f. c.). Noter le chevauchement des raies {311} α′ avec {311}θ—{113}θ et des raies {220} α′ avec {220}θ—{022}θ. (Raie K_α du fer.)

binaires Cu-NiMn, entre 20-80 % NiMn, sont tous à l'état de solution solide α (c.f.c.) à 950°C et, après trempe et revenu à 400°C, montrent un fort durcissement accompagné d'une diminution de résistivité. Plusieurs études ont montré que, pour une teneur déterminée en cuivre, l'amplitude de durcissement est maximale pour un rapport Ni/Mn = 1, et qu'elle croît avec la teneur en NiMn (3). Enfin, le fait que la vitesse de trempe n'est aucunement critique et que l'adoucissement par surrevenu ne se

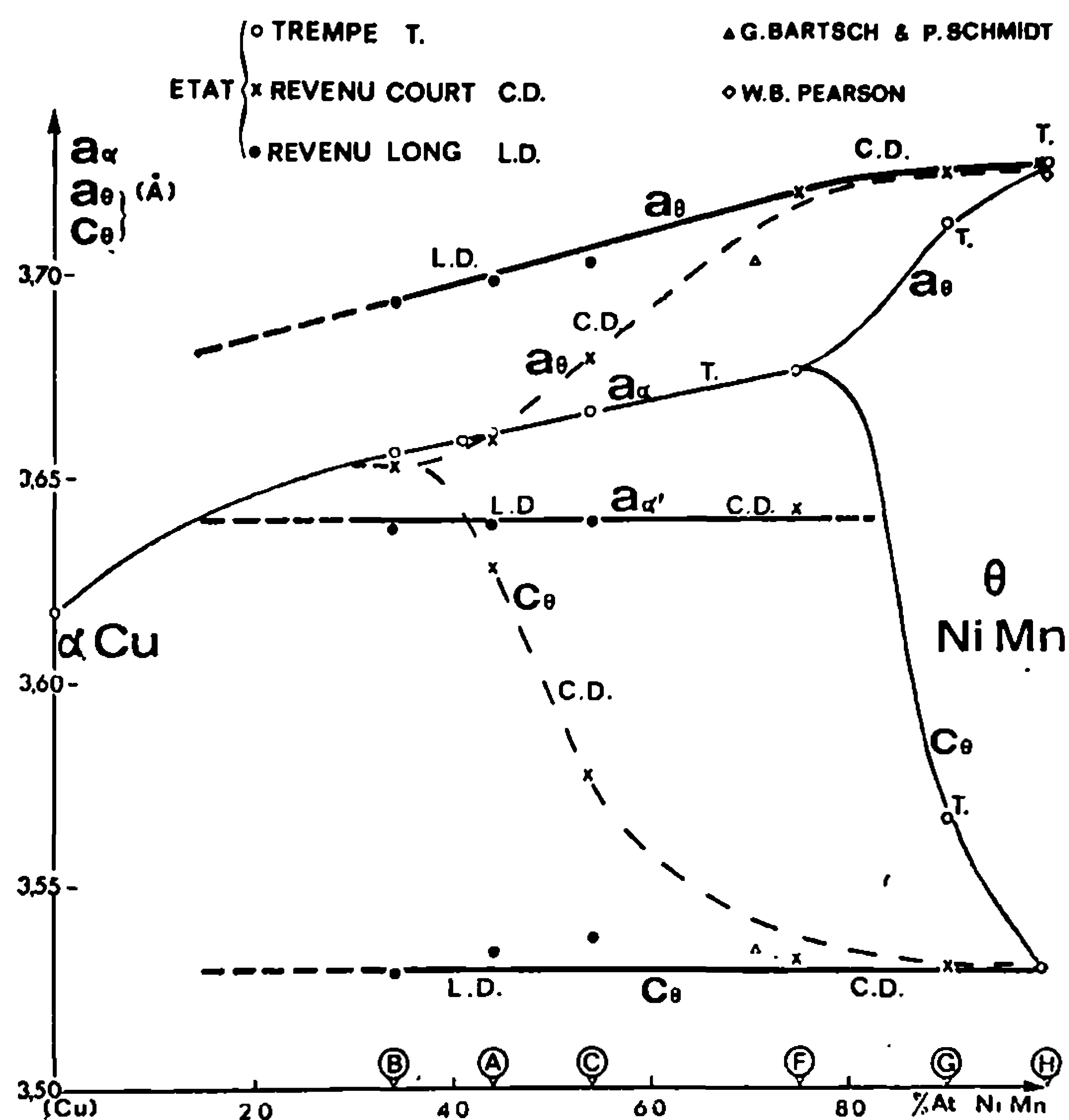


Fig. 2. — Évolution des paramètres cristallins d'alliages Cu-NiMn après divers traitements thermiques (*voir* tableau).

produit pas sur ces alliages suggère que le durcissement est associé à une mise en ordre. Une surstructure a été révélée par diffraction électronique sur deux alliages avec 40 et 75 % NiMn [(4), (5)].

Cette Note présente les résultats d'une étude cristallographique de plusieurs compositions, à l'état trempé et après des revenus durcissants (*voir* tableau ci-dessous et *fig.* 2). L'enregistrement des raies (220), (311) et (222) de l'alliage à 54 % NiMn après divers traitements (*fig.* 1) révèle les mécanismes de l'évolution structurale.

TABLEAU.

		État trempé.		États revenus.			
Alliages.	% atomes Ni + Mn (analyse).	Température (°C).	Structure.	CD (*).	Structure.	LD (*).	Structure.
B....	34		(α) (**)		(α') (**)		α' + θ
A....	44	800	(α)	440°C–16 h	(θ)	440°C–1500 h	α' + θ
C....	54		(α)		(θ)		α' + θ
F....	75	900	(α)	520°C–24 h	α' + θ	–	–
G....	90	950	(θ) (**)	700°C– 2 h	θ	–	–
H....	100		θ		θ	–	–

(*) Revenus de durées courte (CD) et longue (LD).

(**) (α), (α') et (θ) : Phases n'ayant pas atteint leurs composition et structure d'équilibre.

Tandis que l'alliage H (100 % NiMn) est devenu t.f.c. ($c/a = 0,945$) dès la trempe et n'évolue plus après revenu, l'alliage G (90 % NiMn) évolue légèrement après un court revenu (c/a passe de 0,96 à 0,95) : il s'agit sans doute de la forme ordonnée, θNiMn [1]. Pour les autres compositions (34 à 75 % NiMn), qui sont toutes après la trempe de structure c.f.c. avec un paramètre qui croît très lentement avec le titre en NiMn (envi-

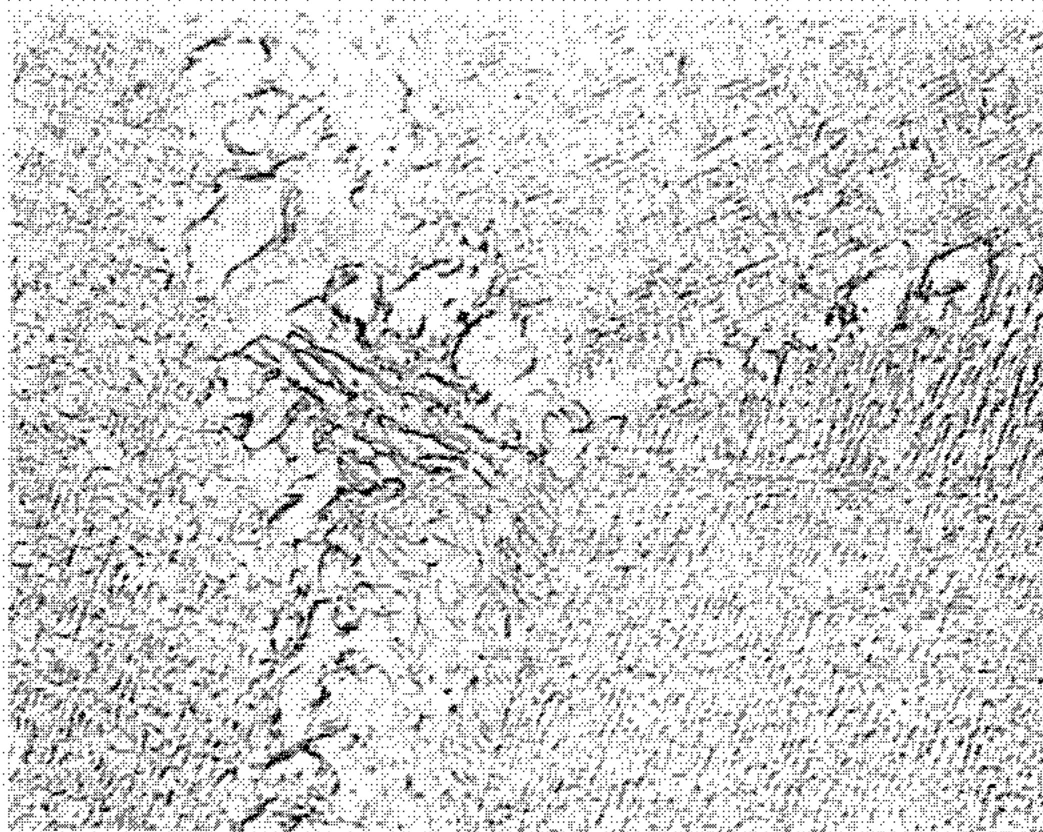
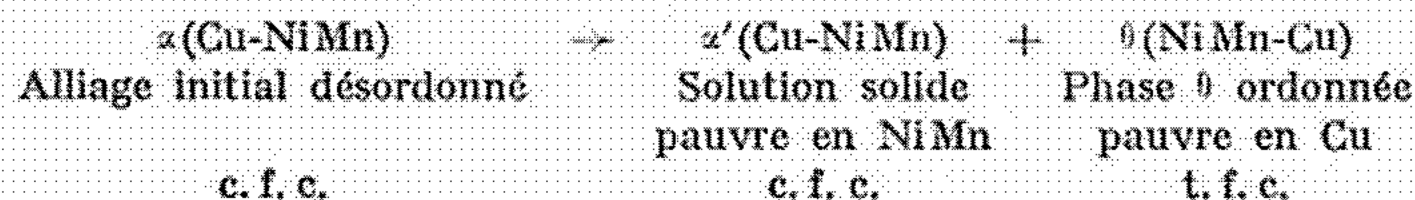


Fig. 3. — Alliage Cu-44 % NiMn : trempe à 800°C + revenu de 1500 h à 440°C. Structure de décomposition ($\alpha \rightarrow \alpha' + \theta$) plus grossière aux anciens joints de grains et présentant une orientation préférentielle dans les grains. Réplique de carbone. (G × 10 000.)

ron 5.10^{-4} Å/% NiMn), nous pensons que la solution solide désordonnée se décompose progressivement en deux phases dont l'une tend vers la phase ordonnée, θNiMn :



α(Cu-NiMn)	$\rightarrow$	α'(Cu-NiMn)	+	θ(NiMn-Cu)
Alliage initial désordonné		Solution solide pauvre en NiMn		Phase θ ordonnée pauvre en Cu
c. f. c.		c. f. c.		t. f. c.

En ce qui concerne la phase riche en cuivre, α'(Cu-NiMn), on relève une composition voisine de 15 % NiMn à l'intersection des courbes « paramètre-composition » pour les deux phases α et α', avant et après revenu. Il s'agit probablement de la solubilité limite du NiMn dans le cuivre (à 440°C); l'intensité des raies indique en plus une proportion croissante de cette phase avec le titre en cuivre, pour les alliages revenus. Cette interprétation est particulièrement significative car les alliages à 15 % NiMn (ou moins) ne subissent plus de durcissement par revenu. Mais, d'une façon générale, la détermination des solubilités limites du système pseudobinaire Cu-NiMn, à partir des variations paramètre-composition, manque de précision.

L'interprétation à laquelle nous aboutissons est celle d'une décomposition spinodale, car les deux produits de la décomposition s'approchent lentement d'une composition et d'une structure d'équilibre finales. Seul l'alliage binaire NiMn se transforme rapidement en phase ordonnée θ NiMn lors de la trempe même, tandis que le rejet progressif par diffusion des atomes de cuivre par la phase tétragonale θ(NiMn-Cu) nécessite des durées d'autant plus longues que la teneur en cuivre croît. Les deux phases α′ et θ n'ont jamais été révélées par microscopie optique, bien que l'on arrive à résoudre une structure fine de décomposition cohérente au microscope électronique (*fig.* 3).

En accord avec cette interprétation, la diffraction électronique ne révèle qu'un seul diagramme principal c.f.c., avec les taches supplémentaires de la surstructure θ ([4]), ce qui est normal pour deux phases de paramètres si rapprochés. En outre, l'analyse des alignements de la figure 3 montre que leurs traces correspondent à une famille de plans {110} communs aux deux réseaux [([4]), ([5])]. En ajoutant que la distance interréticulaire des plans {111} est presque identique pour θ et α′, on en déduit une épitaxie remarquable, avec les trois mêmes axes cristallographiques pour les deux phases, et un désordre interphases très faible. On peut ainsi mieux comprendre la stabilité très grande de la répartition fine de ces domaines de composition différente et leur résistance à la coalescence.

(*) Séance du 20 avril 1970.

([1]) W. B. Pearson, W. Brun et A. Kjekhus, *Acta Chim. Scand.*, 19, 1965, p. 477.
([2]) G. Bartsch et P. Schmidt, *Metall*, 15, 1961, p. 1096.
([3]) O. Dahl et K. L. Dreyer, *Z. für Metallkunde*, 47, 1956, p. 370.
([4]) J. Rolland et D. Whitwham, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 176.
([5]) J. Rolland et D. Whitwham, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1265.

(*Centre de Recherches métallurgiques de Tréfimétaux* GP,
141, *rue Michel-Carré,*
95-*Argenteuil, Val-d'Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude dilatométrique de la stabilisation de l'austénite par trempe interrompue, suivie de revenu, de l'acier maraging à 18 % de nickel.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Thévenin, Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les alliages de type « maraging » contenant 18 % de nickel, des additions de cobalt et de molybdène et une faible teneur en carbone ($<$ 0,02 %) subissent au refroidissement une transformaton martensitique massive complète qui débute à 190°C [(1), (2)]. Toutefois, lorsque cette transformation est interrompue à une température T_A (*fig.* 1) et que l'alliage incomplètement transformé subit un traitement de vieillissement à une température $T_B > M_S$ on observe qu'au cours du refroidissement final, la transformation martensitique ne reprend qu'à une température $M'_S < T_A$. Ce phénomène qui correspond à une stabilisation partielle de l'austénite peut être caractérisé par l'écart $\Delta\theta = (T_A - M'_S)$. Nous nous sommes proposés d'en étudier les caractéristiques essentielles à partir d'un acier à 18,54 % Ni, 8,96 % Co, 4,85 % Mo et 0,59 % Ti.

Les essais ont été effectués à l'aide d'un dilatomètre de trempe type Ditirc. Les échantillons ont été homogénéisés au préalable en phase γ (1 h à 900°C), puis refroidis rapidement (90°C. mn^{-1}) jusqu'à une température $T_A < M_S$ et finalement réchauffés ($V \simeq$ 100°C.mn^{-1}) jusqu'à différentes températures T_B telles que 250, 360 et 460°C [ces températures volontairement choisies inférieures à celles pour lesquelles il y a précipitation de composés définis dans la martensite (3)]. Une fois la température T_B atteinte, l'alliage est immédiatement refroidi et la fin de la transformation martensitique est observée entre M'_S et l'ambiante. Les essais effectués ont eu pour but de déterminer l'influence de la quantité de martensite fermée entre M_S et T_A sur l'amplitude de l'écart $\Delta\theta$.

Les résultats obtenus (*fig.* 2) ont montré que, pour l'intervalle de température de revenu considéré, l'abaissement du point M_S ne se manifeste qu'à condition d'avoir formé une quantité minimale de martensite (20 % environ); $\Delta\theta$ augmente ensuite, en fonction de la proportion de martensite formée. A la plus basse température considérée, l'écart $\Delta\theta$ augmente jusqu'à atteindre 20°C lorsque la quantité de martensite formée est égale à 40 %; il demeure ensuite constant. Par contre, lorsque la température de vieillissement est portée à 360°C, on n'observe plus de palier, $\Delta\theta$ croissant continuement avec la quantité de martensite formée. Ce type d'évolution se retrouve pour des revenus effectués jusqu'à 460°C, $\Delta\theta$ maximal étant de 80°C. Toutefois, il n'a jamais été possible de conserver la phase austénitique résiduelle jusqu'à la température ambiante, même si T_A a été choisie de sorte que 80 % de l'austénite initiale soit transformée avant d'élever la température à T_B.

Des essais complémentaires ont été effectués consistant en des maintiens isothermes de durée variable aux trois températures T_B choisies (la température T_A étant telle que 60 % de la phase γ initiale ait été préalablement transformée en martensite entre M_S et T_A). Ces essais ont montré que, d'une façon générale, l'écart Δθ augmente d'abord en fonction de la durée du revenu isotherme, puis passe par une valeur maximale. L'examen micrographique des échantillons a permis de différencier aisément les deux types

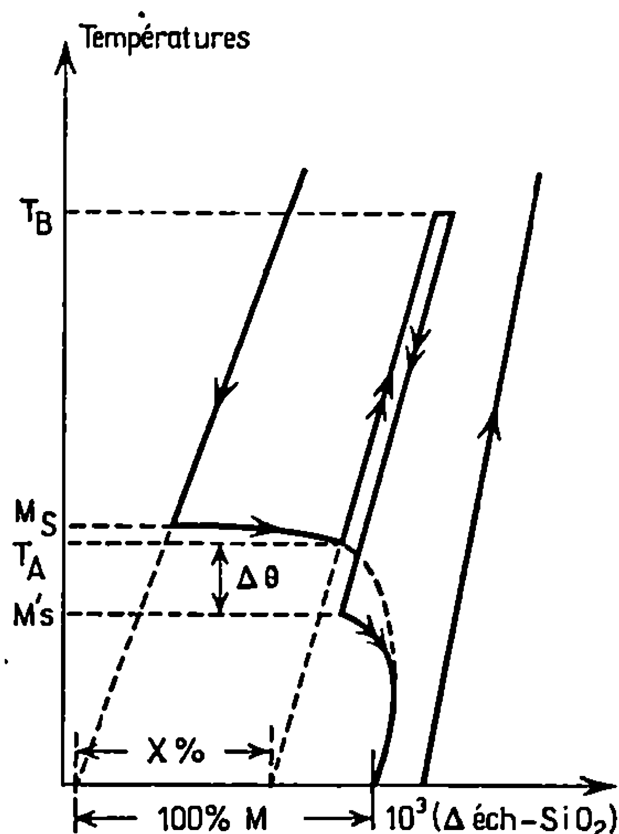


Fig. 1.

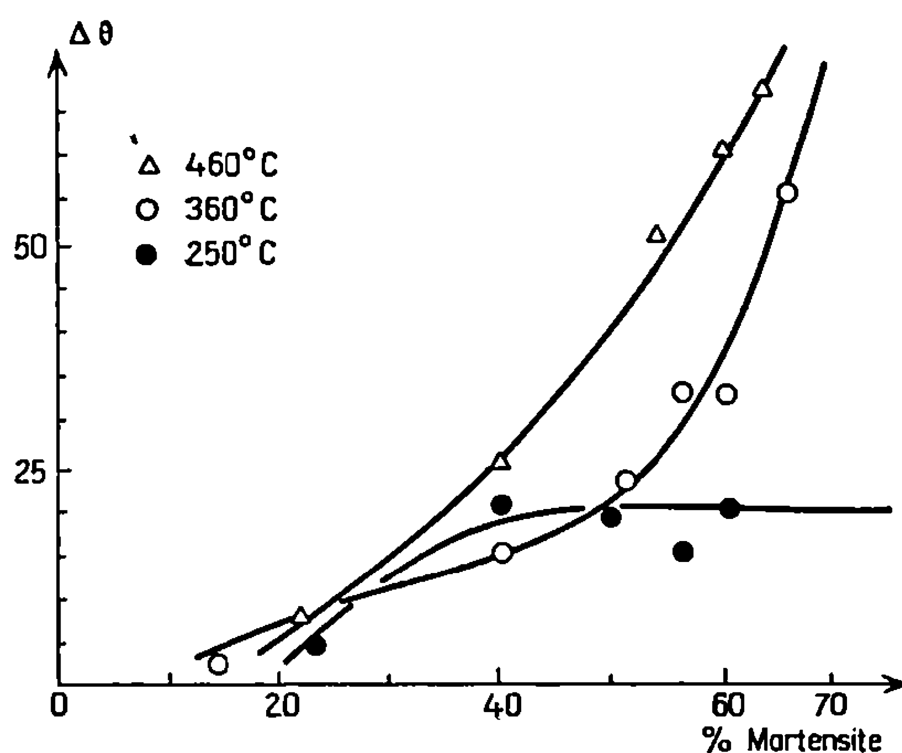


Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma mettant en évidence T_A, M_S et Δθ et indiquant la méthode de dosage de l'austénite formée entre M_s et T_A [7].

Fig. 2. — Évolution de Δθ en fonction du pourcentage de martensite formée.

de martensite formée, celle apparue entre M_S et T_A devenant après revenu nettement plus sensible à l'attaque chimique (*fig.* 3).

Ces résultats peuvent être interprétés en se basant sur certaines hypothèses concernant la germination et la croissance de la phase martensitique dans le cas des aciers maraging. Les modèles similaires proposés par Knapp et Dehlinger [4], puis par Kaufman et Cohen [5] supposent d'abord qu'il se forme dans la phase austénitique initiale des germes de martensite, les interfaces germe-matrice étant semi-cohérentes.

D'autre part, comme ces alliages sont le siège d'une transformation martensitique massive, ceci implique qu'au niveau des interfaces austénite-martensite il se produise une diffusion à très courte distance de façon

à accommoder les contraintes engendrées par les variations de volume, elles-mêmes associées au changement de phase ([6]).

Dans le cas de l'acier étudié, l'influence du carbone est à exclure en raison de sa très faible teneur.

Par ailleurs, les températures et la durée de revenu ont été choisies de telle sorte qu'il n'y ait pas formation de précipités; d'autre part, des expériences similaires effectuées avec des alliages binaires fer-nickel à 18 % Ni



Fig. 3. — Structure micrographique mettant en évidence les deux types de martensite formée (G × 600). (en noir martensite formée entre M_S et T_A et revenue).

(au sein desquels aucune précipitation n'a lieu) montrent que l'on peut également provoquer des écarts $\Delta\theta$. Il semble donc que l'abaissement de M_S avec l'augmentation du pourcentage de martensite formée doive éventuellement être lié aux contraintes internes associées à l'apparition de cette martensite; toutefois, comme les essais isothermes ont montré un changement de $\Delta\theta$ en fonction du temps de maintien, ceci suggère en outre que l'évolution de ces contraintes contrôle le phénomène. Dans ces conditions, l'interprétation suivante peut être proposée :

— Lors de la première évolution structurale, entre M_S et T_A, il se développe un certain nombre de plaquettes de martensite. Si la température s'abaissait encore au-dessous de T_A, la croissance de ces plaquettes ne pourrait se poursuivre que dans la mesure où l'interface martensite-austénite demeurerait semi-cohérente.

— Lors d'un revenu à température $T_B > M_S$ de durée variable, l'interface martensite-austénite doit évoluer par accommodation des contraintes

et par diffusion à courte distance, ce qui augmente l'incohérence de l'interface.

— Lors du refroidissement final, l'énergie nécessaire au déplacement de l'interface pour accroître la proportion de martensite est donc augmentée : le niveau énergétique correspondant ne peut donc être atteint qu'à température plus basse.

— D'autre part, il apparaît normal que l'abaissement au point M_S soit d'autant plus conséquent que l'écart entre M_S et T_A est important; en effet, comme on forme alors davantage de martensite, l'austénite résiduelle se trouve considérablement bridée au sein des plages martensitiques, dont elle est séparée par des interfaces devenant très rapidement incohérentes en raison des contraintes croissantes.

En conclusion, le fait d'interrompre la transformation martensitique des aciers de type « maraging » par un revenu anisotherme ou isotherme effectué à température inférieure à 460°C, entraîne un abaissement de la température à partir de laquelle on peut ensuite poursuivre cette transformation. Ce phénomène est essentiellement lié à l'énergie de déformation introduite dans le matériau par la transformation martensitique; lors des revenus isothermes l'évolution des contraintes est susceptible de modifier la cohérence des interfaces martensite-austénite et par suite d'influer notablement sur la poursuite du processus de transformation.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) W. S. Owen et E. A. Wihen, *The Iron and Steel Inst.*, Spécial Rep., 93, 1965, p. 53.
(2) J. P. Thévenin et G. Cizeron, *Comptes rendus*, 240, 1965, p. 190.
(3) G. P. Miller et W. I. Mitchell, *J. Iron and Steel Inst.*, 203, 1965, p. 899.
(4) H. Knapp et W. Dehlinger, *Acta Met.*, 4, 1956, p. 289.
(5) L. Kaufman et M. Cohen, *Progress in Metal Physics*, 7, 1958, p. 165.
(6) T. Burke, *La cinétique des changements de phase dans les métaux*, Masson et Cie, Paris, p. 108.
(7) P. Duval et G. Murry, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 55, 1968, p. 461-468.

(*Laboratoire de Métallurgie,*
Faculté des Sciences d'Orsay,
Bât. 413,
91-*Orsay, Essonne;*
Laboratoire de Métallurgie
de l'Institut National des Sciences
et Techniques nucléaires
de Saclay,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par microscopie électronique et microdiffraction des électrons des relations d'orientation entre la ferrite et l'austénite enrichie en carbone au cours de la transformation bainitique, à 420°C, d'un alliage* Fe-C-Si à 1,02 % *de carbone et* 3,9 % *de silicium.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Schissler** et **Gérard Metauer**, présentée par M. Jacques Pomey.

Les clichés de microdiffraction électronique montrent que les relations d'orientation entre la ferrite et l'austénite enrichie, donc entre la ferrite et l'austénite mère, sont celles de Wassermann-Nishiyama [(1), (2)]. Le plan d'accolement est du type $(253)_{\text{c. f. c.}}$.

Dans une Note précédente (3), nous avons souligné la possibilité de mettre en évidence deux périodes distinctes durant la transformation bainitique, à 420°C, d'alliage Fe-C-Si à haute teneur en silicium.

L'alliage Fe-C-Si étudié contient 1,02 % de carbone et 3,9 % de silicium. L'austénitisation est effectuée sous vide à 1130°C pendant 30 mn. Après 30 mn de maintien isotherme à 420°C, la structure ramenée à la température ambiante est composée de ferrite bainitique en structure de Widmanstätten et d'austénite enrichie, à un taux de carbone de l'ordre de 2 %. Il ne s'est pas formé de carbures (*fig.* 1). L'analyse à la microsonde de Castaing montre qu'il n'y a pas de redistribution du silicium. Il n'en va évidemment pas de même pour le carbone. La forme aciculaire de la structure suggère l'existence de relations d'orientation bien définies entre la ferrite et l'austénite enrichie.

Un cliché de microdiffraction des électrons effectué sur une plage englobant un ancien grain d'austénite mère transformé en plages d'austénite enrichie et ilôts ferritiques est identique à celui d'une cellule ferritique associée à l'austénite enrichie voisine. La détermination des angles a été effectuée par mesure sur clichés agrandis dans le rapport ×2,5.

La détermination des relations d'orientation repose sur l'examen de 50 clichés de microdiffraction. D'après les figures 2 (*a*, *b*, *c*, *d*) ce sont les relations de Wassermann-Nishiyama :

$$(111)_{\text{c.f.c.}}//(011)_{\text{c.c.}}[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{c.f.c.}}//[0\bar{1}1]_{\text{c.c.}}[1\bar{1}0]_{\text{c.f.c.}}//[100]_{\text{c.c.}}$$

qui sont satisfaites.

La variante de la correspondance de Bain utilisée est

$$(bCf)=\begin{pmatrix}1\bar{1}0\\110\\001\end{pmatrix} \quad \text{et} \quad (fCb)=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}110\\\bar{1}10\\002\end{pmatrix}$$

Le tableau montre que les écarts angulaires entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques sont parfaitement admissibles puisqu'un écart de 4° entre axes de zone théoriquement confondus peut être admis (4).

TABLEAU.

Valeurs expérimentales et valeurs calculées des angles faits par différents plans réticulaires de la ferrite α et de l'austénite γ.

(γ).		α.		Expérimentale.	Calculée.	Cliché.
$(1\bar{1}0)$		(100)		0°	0°	*a*
	(001)		(001)	9.50	10	
	(111)		(011)	0	0	
	$(\bar{1}\bar{1}1)$		$(0\bar{1}1)$	19	19	
$(\bar{2}\bar{2}3)$		$(1\bar{5}3)$		0°	2°	*b*
	$(\bar{3}31)$		$(\bar{3}01)$	4.5	5°	
	(011)		$(\bar{1}12)$	5	6	
	$(3\bar{1}1)$		(211)	5	3.5	
$(\bar{1}\bar{1}4)$		$(0\bar{1}2)$		0°	3°	*c*
	(131)		$(\bar{1}21)$	2	3.5	
	(311)		(121)	1.5	3	
	$(5\bar{1}1)$		(321)	1	3	
	$(1\bar{1}0)$		(100)	2	0	
$(\bar{1}01)$		$(\bar{1}\bar{1}1)$		0°	5°	*d*
	(131)		$(\bar{1}21)$	2	3.5	
	(111)		(011)	0.5	0	
	$(1\bar{1}1)$		(101)	8	11	
	$(0\bar{1}0)$		$(1\bar{1}0)$	3	8	

La recherche du plan d'accolement par microscopie et microdiffraction électroniques a été faite à partir de l'étude de leurs traces sur le plan de coupe ([4]). Nous avons obtenu 28 pôles de plans d'accolement dont 26 sont situés à l'intérieur d'un cône de demi-angle égal à 2°30'. Deux pôles seulement restent à l'extérieur de ce cône à un angle de 1° (*fig.* 3).

Le plan d'accolement principal est donné par

$$p'_1 = (0{,}33381\,;\ 0{,}82413\,;\ 0{,}46175)_{\text{c.f.c.}}$$

Le plan rationnel le plus proche est $(253)_{\text{c.f.c.}}$.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Micrographie électronique de l'alliage après maintien de 30 mn à 420°C. La structure est composée de ferrite sous forme d'îlots orientés (plages claires) et d'austénite enrichie. Il n'y a pas de carbures.

Fig. 2. — Clichés de microdiffraction électronique effectués sur différentes plages de la structure « ferrite-austénite enrichie ».

c. c. = *hkl*; c. f. c. = *hkl*.

(*a*) $(100)_\alpha // (1\bar{1}0)_\gamma$; (*b*) $(153)_\alpha // (\bar{2}\bar{3}3)_\gamma$;

(*c*) $(0\bar{1}2)_\alpha // (\bar{1}\bar{1}4)_\gamma$; (*d*) $(\bar{1}\bar{1}1)_\alpha // (\bar{1}01)_\gamma$.

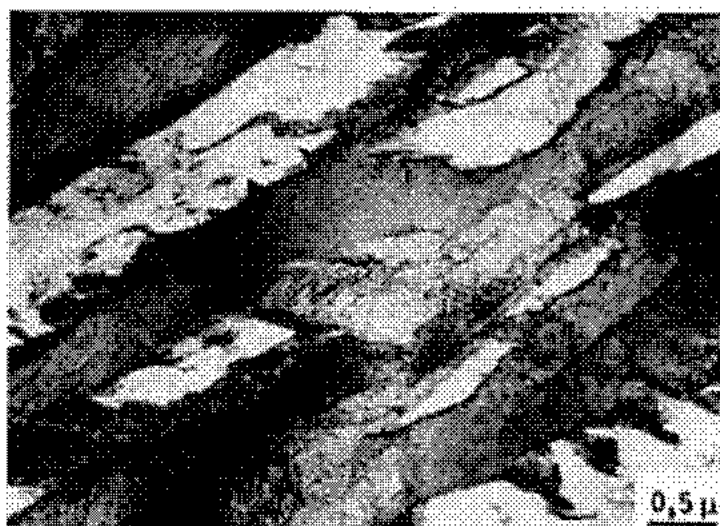


Fig. 1.

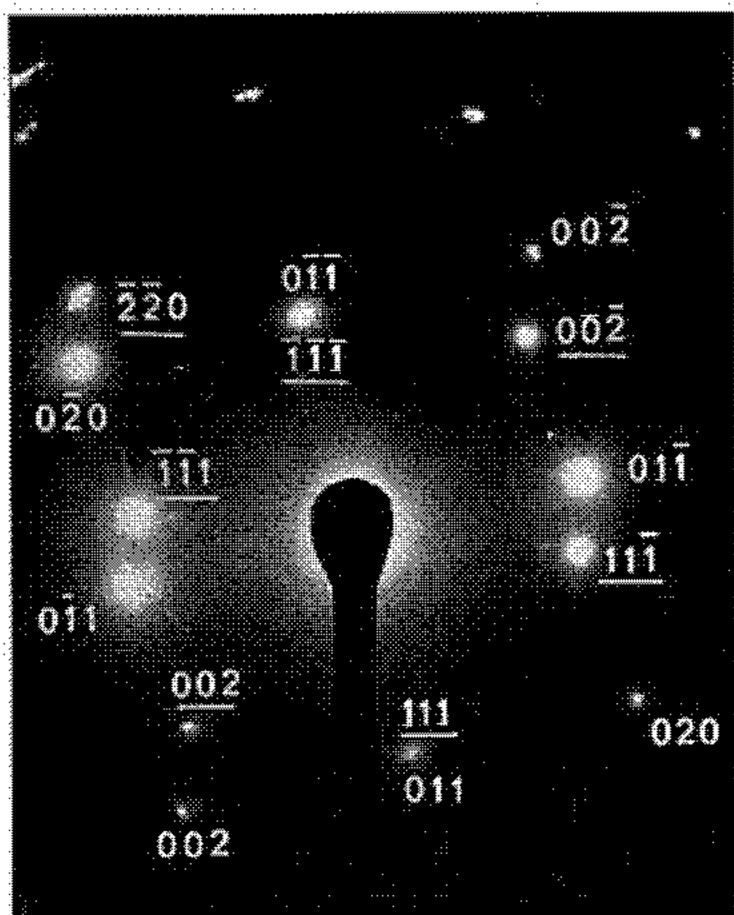


Fig. 2 *a*.

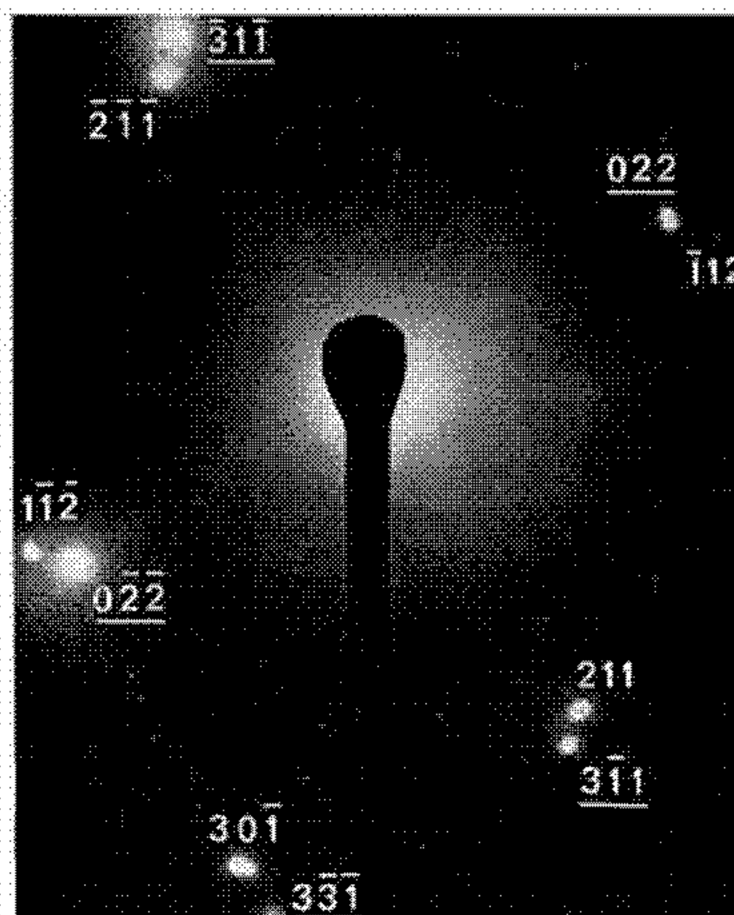


Fig. 2 *b*.

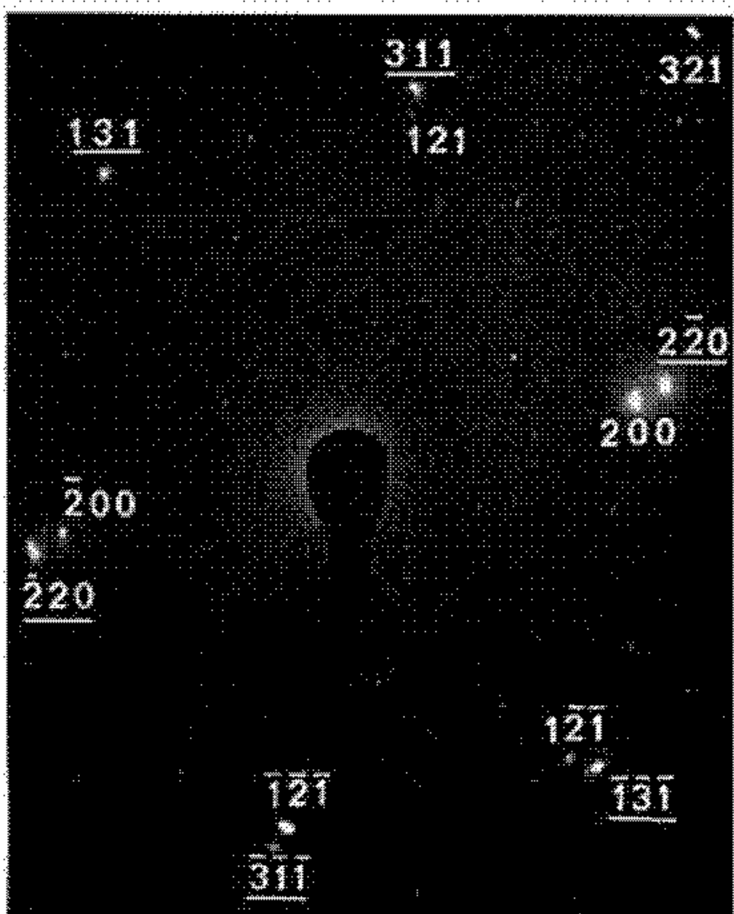


Fig. 2 *c*.

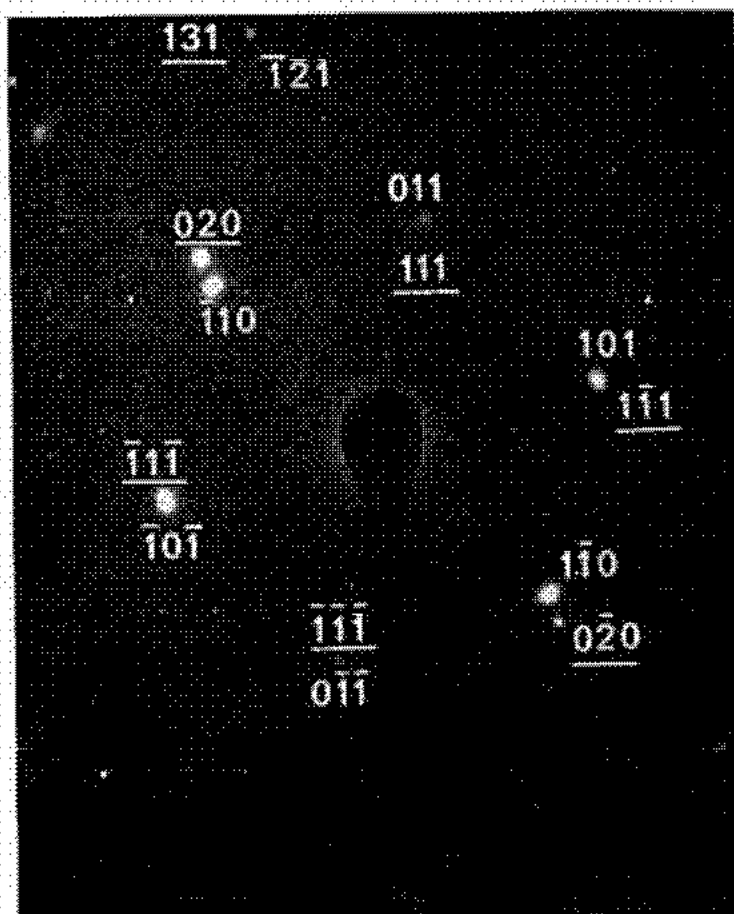


Fig. 2 *d*.

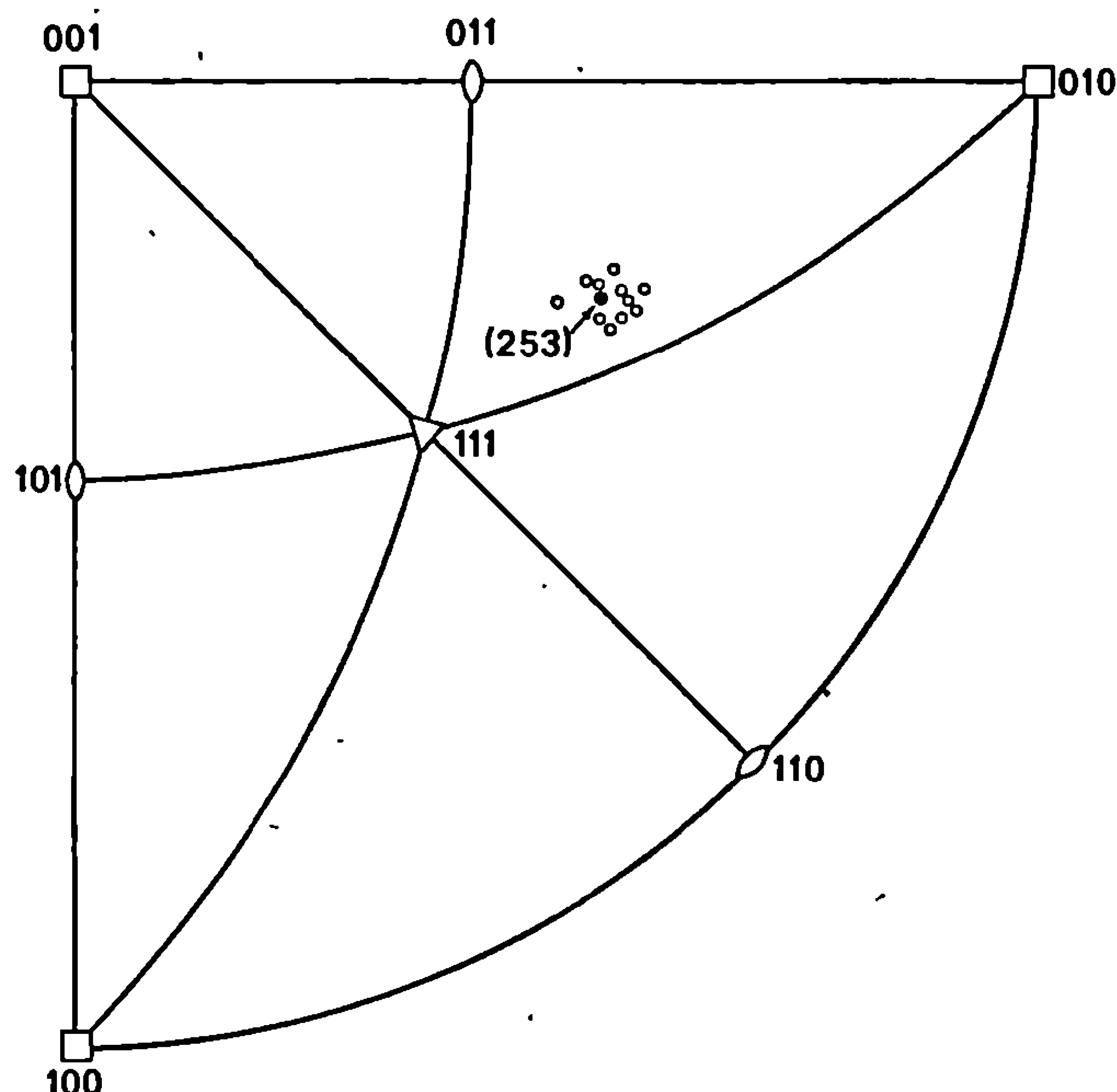


Fig. 3. — Lieu des pôles du plan d'accolement possibles. Tous les points expérimentaux obtenus n'ont pas été figurés pour ne pas surcharger la figure.

Rappelons que Smith et Mehl (5) avaient déjà montré, par rayons X, que les relations d'orientation, entre la ferrite et l'austénite à partir de laquelle elle se forme, sont celles de Wassermann-Nishiyama pour la bainite supérieure et celles de Kurdyumov-Sachs (6) pour la bainite inférieure.

(*) Séance du 20 mai 1970.

(1) G. Wassermann, *Arch. für das Eisenhutt.*, 16, 1933, p. 647.

(2) Z. Nishiyama, *Se. Rep. Tokohu University*, 23, 1934, p. 638.

(3) J.-M. Schissler et G. Metauer, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1162.

(4) K. W. Andrews, D. J. Dyson et D. R. Keown, *Interpretation of electron diffraction patterns*, p. 42 (ed. by Hilger and Watts, Ltd., London).

(5) G. V. Smith et R. F. Mehl, *Trans. A. I. M. E.*, 150, 1942, p. 211.

(6) G. Kurdyumov et G. Sachs, *Z. Physik*, 64, 1930, p. 325.

*(Laboratoire de Métallurgie
et Chimie du Solide
associé au C. N. R. S. sous le n° 26,
Groupe de Métallurgie physique,
E.N.S.M.I.N.,
parc de Saurupt, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)*

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur la dégradation par cisaillement des hauts polymères en dissolution dans les huiles minérales.* Note (*) de MM. **Alfred Maillard**, **Antonin Deluzarche** et **Alain Crepaux**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition de hauts polymères à une huile de graissage a pour but d'élever son indice de viscosité (V. I.). Au cours du fonctionnement des moteurs, ces hauts polymères peuvent subir une dégradation par cisaillement; ces huiles subissent de ce fait une diminution permanente de viscosité. L'étude de ce phénomène a nécessité la construction d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux.

La plupart des huiles minérales pures sont des liquides newtoniens, c'est-à-dire que leur viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Cependant, lorsque ces huiles sont additionnées d'un haut polymère, on constate une diminution de la viscosité quand le cisaillement augmente. Ce phénomène est réversible, mais au-delà d'une certaine limite, il y a une dégradation du polymère qui provoque un abaissement permanent de la viscosité. La mesure de la viscosité en fonction du taux de cisaillement a fait l'objet de nombreuses investigations [(1) à (5)]. Nous avons été amenés à utiliser un viscosimètre à cylindres coaxiaux qui offre un certain nombre d'avantages [(6), (7)]. L'utilisation de cet appareil réduit les causes d'erreur apportées par le gradient de température, tout en assurant un écoulement laminaire pendant toute la durée des expériences.

Construction de l'appareil. — La figure 1 représente une coupe de l'appareil. Il se compose :

1° D'un cylindre intérieur mobile, pouvant tourner à des vitesses variables allant de 500 à 2 500 tr/mn.

2° D'un cylindre extérieur fixé dans une cuve thermostatée, elle-même reliée à un capteur de forces permettant de mesurer le couple engendré par la rotation du premier cylindre. Le couple lu sur un enregistreur, est directement proportionnel à la viscosité du fluide placé entre les deux cyclindres.

3° D'un système d'introduction de l'huile à essayer. L'ensemble de cet appareil repose sur deux demi-sphères séparées par un coussin d'huile sous pression. C'est ce type de support qui nous a donné satisfaction à cause de sa mobilité et du fait que le frottement était moins important. Notre appareil est placé dans une enceinte fermée dans laquelle on peut envoyer de l'azote, afin d'éviter les phénomènes d'oxydation.

Mise en marche de l'appareil. — La cuve est reliée à un thermostat et la température du liquide est repérée à six endroits de l'appareil grâce à des thermocouples fer-constantan. Le cylindre intérieur creux peut être arrosé durant l'expérience avec le liquide du thermostat. On injecte l'huile à essayer entre les deux cylindres en faisant tourner lentement le

cylindre intérieur afin d'assurer la continuité du film. Le taux de cisaillement étant proportionnel à la vitesse de rotation du cylindre intérieur et à l'épaisseur du film d'huile, nous avons construit un jeu de sept cylindres (dont les diamètres varient de 25,3 à 25,49 mm), qui nous permet d'avoir des épaisseurs de films allant de 0,1 à 0,005 mm, donc des gradients de vitesse de 10^3 à $10^6\ s^{-1}$.

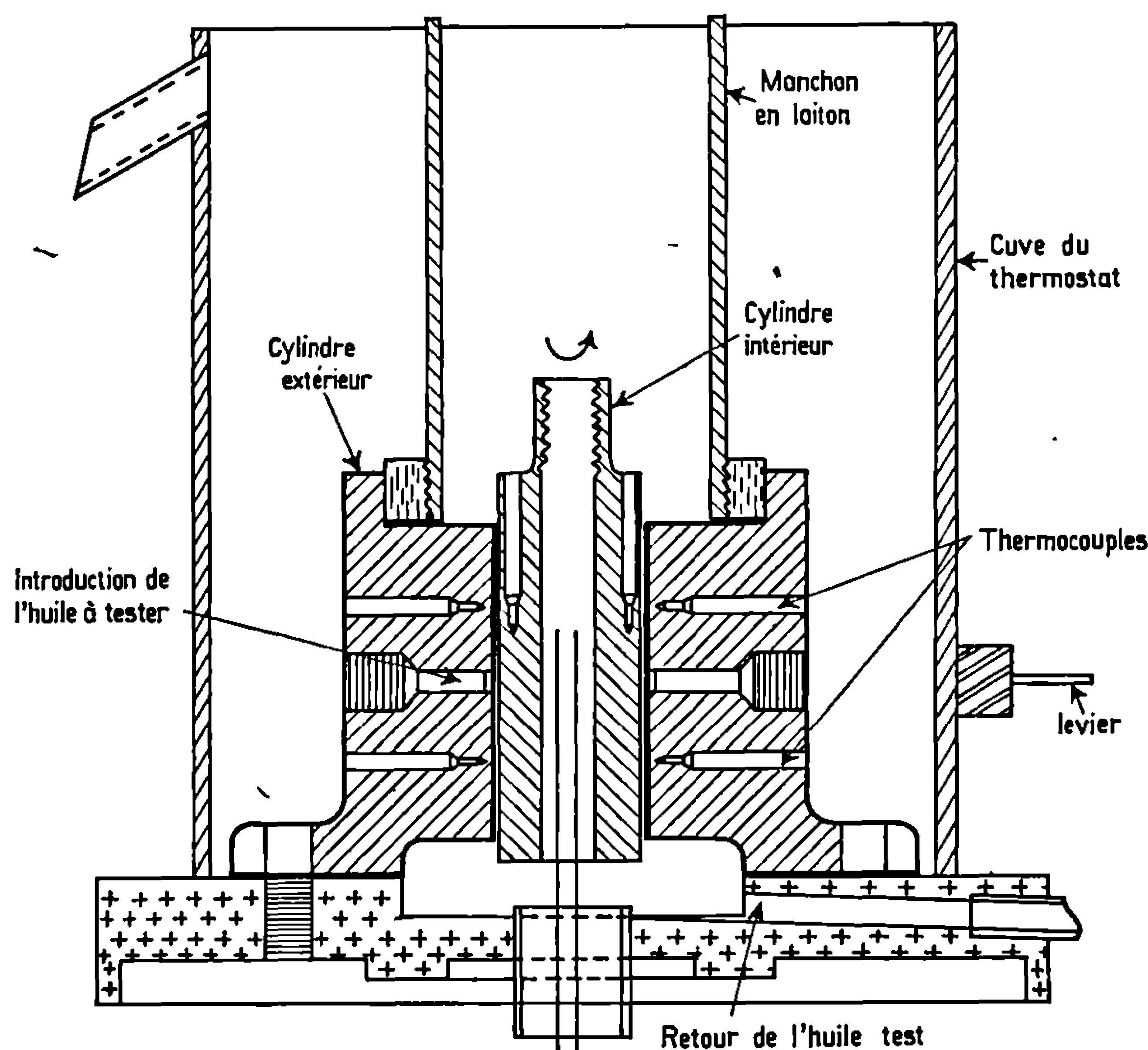


Fig. 1.

La mesure du couple se fait sur un enregistreur étalonné qui est directement relié au capteur de forces.

D'après la construction, nous avons

$$T = 0,654 . 10^{-7}\, N \frac{\mu}{h},$$

μ, viscosité (poises); h, intervalle (cm); N, vitesse (tr/mn); T, couple (mkgf).

Étalonnage. — Nous avons levé l'incertitude sur la température en utilisant des vitesses de rotation et des épaisseurs de film faibles. En effet, le gradient de température est proportionnel au carré de l'épaisseur du film,

$$\theta = \mu \frac{R^2 h^2}{2k},$$

θ, gradient de température; R, taux de cisaillement; h, épaisseur du film; k, conductibilité thermique; μ, viscosité.

Huiles.	Viscosités en Cs. 100°F.	210°F.	V. I.
A..........	18,12	3,68	96
B..........	22,71	4,25	101
C..........	30,33	5,06	103
D..........	41,33	6,05	99,5
E..........	18,47	3,75	99,5

Fig. 2.

Pour chaque température et pour chaque vitesse, nous avons calculé l'épaisseur réelle du film d'huile en utilisant cinq huiles minérales pures

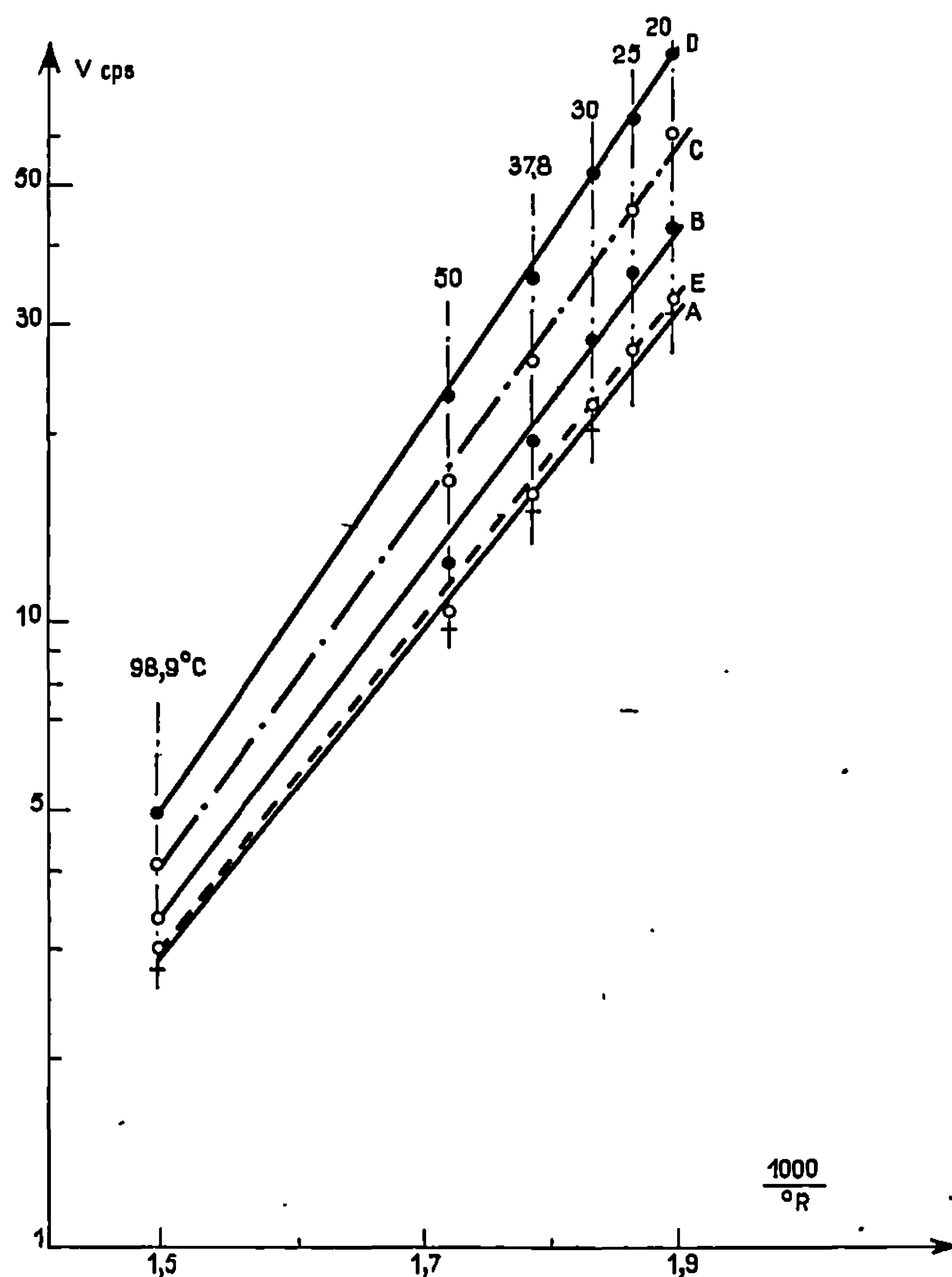


Fig. 3.

de viscosité bien connue (*fig.* 2). Les résultats expérimentaux sont comparables à ceux obtenus avec des mesures faites avec un micromètre.

Résultats obtenus jusqu'à présent. — Avec notre dispositif expérimental nous avons essayé des huiles minérales pures de différentes viscosités et ces mêmes huiles dopées. Dans le cas des huiles pures on n'observe aucune dégradation, la viscosité restant constante dans tout le domaine

de cisaillement. Par contre, dans le cas des huiles dopées, nous obtenons une perte de viscosité temporaire due à l'orientation des molécules de polymère, puis une diminution permanente de la viscosité due à la dégradation du polymère.

RELATION VISCOSITÉ-TEMPÉRATURE. — En traçant les courbes log (viscosité)-1000/° Rankine, nous avons pu vérifier les résultats de Villforth (*fig.* 3); toutes ces courbes sont des droites dans un domaine de température allant de 37,8 à 100°C.

En conclusion, l'intérêt du viscosimètre à cylindres coaxiaux dans l'étude du cisaillement des huiles multigrades, réside dans le contrôle parfait du taux de cisaillement de la température. Il permet en plus de calculer la viscosité à chaque étape (c'est-à-dire la viscosité apparente); ce qui ne peut être fait avec des viscosimètres capillaires ou à ultrasons.

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) BRADFORD et VILLFORTH, *Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs*, 63, 1941, p. 359.
(2) HAGG, *J. Appl. Mechanics*, 11, 1944, p. A-72.
(3) KINGSBURY, *Mech. Eng.*, 55, 1933, p. 685.
(4) KYROPOULOS, *Forsch. Gebiete Ingenieurw.*, 3, 1932, p. 287.
(5) WARD, NEALE et BILTON, *Brit. J. Appl. Sci.*, Suppl. 1, 1951, p. 12.
(6) BARBER, MUENGER et VILLFORTH, *Anal. Chem.*, 27, n° 3, mars 1955, p. 425.
(7) KINGSKURY, *Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs.*, 24, 1903, p. 143.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
1, *rue Biaise-Pascal,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure de l'acétylbenchrotrène.*

Note (*) de MM. **Yves Dusausoy, Jean Protas, Jack Besancon** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Jean Wyart.

La détermination de la structure de la molécule d'acétylbenchrotrène π-$C_6H_5COCH_3Cr(CO)_3$ à l'état cristallin a été entreprise pour définir la conformation du groupe $Cr(CO)_3$ par rapport au substituant acétyle. La structure obtenue s'écarte sensiblement de celle attendue pour un coordinat à substituant accepteur.

La détermination de la conformation des dérivés benchrotréniques substitués présente un intérêt évident dans l'étude de la liaison de coordination. Les résultats actuellement acquis par étude cristallographique semblent montrer, que, si on admet arbitrairement de décrire les liaisons métalliques en termes d'orbitales localisées σ dirigées selon les axes d'un octaèdre, les trois orbitales intéressées dans la liaison cycle-métal pointent vers les sommets qui portent un excédent de charge dans l'aromatique de départ [sommets *ortho* et *para* pour les substituants donneurs [(1), (2)], sommet *méta* pour les substituants accepteurs (3)].

Les conformations ainsi définies placent les différents protons du cycle dans une zone déterminée du domaine d'anisotropie magnétique du groupe $Cr(CO)_3$.

Nous avons émis précédemment l'hypothèse que le site du proton dans le domaine d'anisotropie magnétique était déterminant pour interpréter les données R. M. N. comparées du méthoxy et de l'acétylbenchrotrène, d'une part, et des deux dérivés benzéniques correspondants, d'autre part. L'analyse critique des données R. M. N. de l'acétylbenchrotrène nous avait alors conduits à suggérer que ce composé devait présenter la conformation II (4a).

TABLEAU

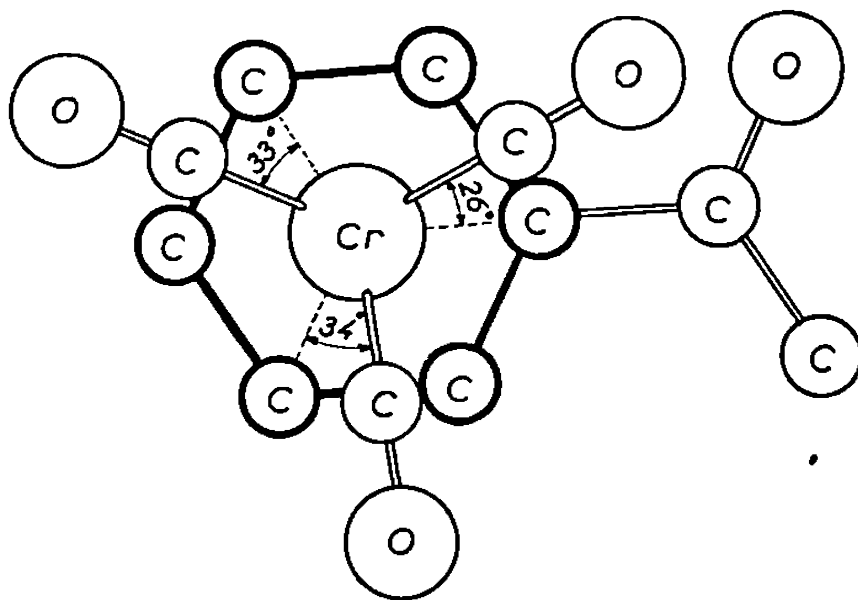
	x.	$10^4\sigma_x$.	y.	$10^4\sigma_y$.	z.	$10^4\sigma_z$.	B.	σ_B.
Cr....	0,1882	4	0,1154	2	0,3330	5	3,9419	0,0492
C_1....	0,1798	28	0,0008	11	0,2634	32	4,6975	0,4101
C_2....	0,3061	35	0,0322	13	0,1735	35	5,1657	0,3954
C_3....	0,9685	31	0,0835	13	0,1513	40	4,5091	0,3836
C_4....	0,0122	23	0,0245	10	0,2553	23	3,4388	0,3265
C_5....	0,0880	30	0,1167	11	0,0449	37	4,7667	0,3565
C_6....	0,2589	31	0,0900	12	0,0541	37	4,5773	0,4043
C_7....	0,2678	36	0,2083	19	0,3162	44	6,7225	0,5510
C_8....	0,7916	44	0,1125	15	0,1369	44	7,4221	0,6218
C_9....	0,7357	44	0,1802	21	0,0152	59	7,9365	0,6912
C_{10}...	0,3590	36	0,1032	12	0,5177	37	5,5293	0,5133
C_{11}...	0,0526	33	0,1471	12	0,5017	37	5,3369	0,4682
O_1....	0,6965	31	0,0814	13	0,2328	36	8,3904	0,4759
O_2....	0,3211	26	0,2624	9	0,3120	28	7,3850	0,3854
O_3....	0,4693	31	0,0935	11	0,6374	40	8,1935	0,4529
O_4....	0,9652	26	0,1648	10	0,6172	32	6,5633	0,3444

La présente étude montre que la conformation de la molécule à l'état *cristallin* est sensiblement différente.

L'acétylbenchrotrène cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les caractéristiques suivantes :

$a = 7{,}951$ Å $\pm 0{,}004$, $b = 19{,}106 \pm 0{,}006$, $c = 7{,}283 \pm 0{,}004$, $\beta = 96°30'$;
$V = 1099$ Å, $d_{calc} = 1{,}392$, $Z = 4$;
Groupe d'espace P $2_1/c$ n° 14 des Tables Internationales.

L'enregistrement des taches de diffraction a été réalisé sur une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration, avec le rayonnement K_α du cuivre. La mesure des intensités des taches de diffraction



relevées sur sept strates du réseau réciproque normales à l'axe *c* a été faite par la méthode des films multiples par comparaison avec une échelle d'intensités connues. Après correction des phénomènes de Lorentz, de polarisation et d'absorption, les différentes strates ont été normalisées entre elles d'une manière approchée à l'aide des réflexions de la strate réciproque normale à la rangée directe [100] enregistrée sur une chambre de précession.

L'interprétation des pics relevés sur des sections de la fonction de Patterson a permis de placer l'atome de chrome. L'affinement des coordonnées de cet atome par une méthode de moindres carrés a conduit au facteur résiduel $R = 0{,}394$. Des sections de la densité électronique ont alors été calculées et ont permis de localiser le reste de la molécule. L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes et individuels de l'ensemble du motif conduit au facteur résiduel $R = 0{,}092$. Le tableau donne les valeurs des coordonnées fractionnaires avec leurs écarts types et le facteur d'agitation thermique.

La conformation de la molécule d'acétylbenchrotrène est reproduite dans la figure ci-dessus qui représente une projection des atomes sur le plan moyen défini par le noyau benzénique. La projection des vecteurs $0 = C—Cr$ forme avec les directions Cr—C du benzène les angles 26°, 33°

et 34°. Les distances intermoléculaires mesurées sont de l'ordre de grandeur de la somme des rayons de Van der Waals, excluant l'existence de liaisons entre atomes de molécules voisines. Le résultat obtenu appelle les remarques suivantes :

— La conformation de la molécule d'acétylbenchrotrène à l'état *cristallin* diffère nettement de celle obtenue pour un dérivé analogue : le benchrotrénoate de métyle ([3]). Elle ne correspond pas à la conformation attendue pour un coordinat aromatique présentant un substituant électro-accepteur.

— Cette différence entre les deux composés semble être propre à l'état cristallin car les données R. M. N. obtenues en solution restent très comparables pour ces deux composés (glissement chimique des protons en unités τ) :

pour $BctCOCH_3$: 0 : 4,02; *m* : 4,81; *p* : 4,59;

pour $BctCO_2CH_3$: 0 : 3,98; *m* : 4,80; *p* : 4,58 [([4]), ([5])].

Ces résultats suggèrent que la différence de conformation de la molécule d'acétylbenchrotrène à l'état cristallin et en solution soit induite par le champ cristallin.

(*) Séance du 20 mai 1970.

([1]) (*a*) G. Huttner, E. O. Fischer, R. D. Fischer, O. L. Carter, A. T. Mc Phail et G. A. Sim, *J. Organometal, Chem.*, 6, 1966, p. 288; (*b*) O. L. Carter, A. T. Mc Phail et G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, (A), 8, 1968, p. 1866.

([2]) O. L. Carter, A. T. Mc Phail et G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 228.

([3]) O. L. Carter, A. T. Mc Phail et G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, (A), 10, 1967, p. 1619.

([4]) (*a*) J. Besancon, *Thèse*, Dijon, 1969, n° d'ordre AO 3230, p. 168; (*b*) *Ibid.*, p. 164.

([5]) A. Mangini et F. Taddel, *Inorg. Chim. Act.*, 2, 1968, p. 8.

Y. D. et J. P. : *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Faculté des Sciences 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle;*

J. B. et J. T. : *Laboratoire de Chimie organique générale, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la variété haute température du fluorure thalleux.* Note (*) de Mme **Claude Caranoni**, MM. **Roland Favier**, **Lucien Capella** et **Aymond Tranquard**, transmise par M. Louis Royer.

Au-delà de 82°C, le fluorure thalleux cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace I 4/*m m m*. Les paramètres de la maille qui contient deux molécules sont $a = 3{,}804$ Å; $c = 6{,}120$ Å.

La transformation allotropique à 82°C du fluorure thalleux a été observée par Tranquard et coll. [1] qui préparèrent un sel très pur à partir de thallium 99,999 % et d'acide fluorhydrique en présence d'eau oxygénée.

La structure de la forme stable de TlF à température ordinaire a été décrite par Ketelaar [2]. Elle correspond à une distorsion orthorhombique de la structure de NaCl. La maille élémentaire qui contient quatre molécules a pour paramètres $a = 5{,}19$ Å, $b = 5{,}50$ Å, $c = 6{,}09$ Å et pour groupe spatial F*m m m*.

Au-delà de 82°C, nous avons réalisé l'étude radiocristallographique sur des poudres dans un four adaptable sur goniomètre à compteur. En comparant le diagramme obtenu à 100°C à celui effectué à température ordinaire, on constate que les raies indexées (*hkl*) et (*khl*) sont maintenant confondues alors que les autres raies subissent un léger déplacement.

A cette température le fluorure thalleux est donc vraisemblablement de symétrie quadratique. Une maille plus simple que celle correspondant aux directions paramétriques de la forme basse température est obtenue en prenant les demi-diagonales de la maille plane carrée (001).

Dans ce repère les paramètres sont les suivants :

$$a = 3{,}804 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$c = 6{,}120 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

L'indexation totale du diagramme de poudre réalisé avec le rayonnement K_α du cuivre a pu alors être effectuée et les résultats sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	*h k l.*	$\frac{I}{I_0}$	$d_{mes.}$	d_{calc}	*h k l.*	$\frac{I}{I_0}$
3,229	3,231	1 0 1	100	1,530	1,530	0 0 4	6
3,056	3,058	0 0 2	29	1,342	1,345	2 2 0	7
2,690	2,690	1 1 0	46	1,329	1,330	1 1 4	14
2,019	2,020	1 1 2	54	1,304	1,307	2 1 3	26
1,900	1,902	2 0 0	22	1,243	1,242	3 0 1	8
1,800	1,798	1 0 3	43	1,232	1,231	2 2 2	11
1,638	1,640	2 1 1	49	1,202	1,203	3 1 0	10
1,616	1,616	2 0 2	28	1,191	1,192	2 0 4	10

Les conditions de réflexion se résument à celle imposée par le réseau I, à savoir $h + k + l = 2n$, condition qui est compatible avec plusieurs groupes spatiaux. Mais du fait des faibles variations intervenues dans le diagramme de poudre, quand on passe de la température ordinaire à une température supérieure à 82°C, on peut supposer qu'il s'agit encore d'une distorsion de la structure type NaCl et émettre l'hypothèse suivante sur les coordonnées atomiques :

	x.	*y*.	*z*.
$Tl_{(1)}$	0	0	0
$Tl_{(2)}$	1/2	1/2	1/2
$F_{(1)}$	1/2	1/2	0
$F_{(2)}$	0	0	1/2

La symétrie de position dans la maille est alors celle correspondant au groupe d'espace $I4/mmm$, dont les conditions de réflexion sont

$$hkl : h + k + l = 2n,$$
$$hk0 : (h + k = 2n),$$
$$0kl : (k + l = 2n),$$
$$hhl : (l = 2n).$$

La maille ainsi définie contient deux molécules.

TABLEAU II.

h k l.	F_{obs}.	F_{calc}.	*h k l*.	F_{obs}.	F_{calc}.
1 0 1	112,8	126,8	0 0 4	135,5	125,6
0 0 2	127,6	157,4	2 2 0	123,1	118,0
1 1 0	132,3	152,7	1 1 4	120,0	117,3
1 1 2	142,2	140,1	2 1 3	118,7	99,7
2 0 0	138,1	136,7	3 0 1	97,0	98,2
1 0 3	145,6	112,0	2 2 2	116,5	112,7
2 1 1	123,4	108,7	3 1 0	112,7	107,8
2 0 2	134,2	126,3	2 0 4	111,8	111,2

Les facteurs F_{hkl} ont été calculés d'après cette hypothèse. Les F_{hkl} observés ont été évalués à partir de diffraction sur poudres en tenant compte des facteurs de Lorentz-polarisation et de multiplicité. Les résultats sont donnés dans le tableau II. Le calcul du rapport de reliabilité

$$R = \frac{\sum \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum |F_0|}$$

conduit à la valeur 0,08, ce qui confirme notre hypothèse. Les distances

interatomiques $Tl_{(1)} - F_{(1)}$ et $Tl_{(1)} - F_{(2)}$ sont respectivement égales à 2,69 et 3,06 Å.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) A. Tranquard, G. Coffy et M. J. Boinon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1969, p. 2608.

(2) J. A. A. Ketelaar, *Z. Kristallogr.*, [A], 92, 1935, p. 30.

(*Laboratoire des Mécanismes de la Croissance cristalline associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de 13-Marseille Saint-Jérôme*, 13e, *Bouches-du-Rhône*

et *Laboratoire de Physicochimie minérale associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences,* 69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage polarographique de complexes du cobalt avec la triphénylphosphine (TPP) et la triphénylphosphine oxyde (TPPO).* Note (*) de MM. **Pierre Broquet** et **Maurice Porthault**, présentée par M. Georges Champetier.

Le dosage polarographique des complexes $Co(NO_3)_2(TPPO)_2$, $CoCl_2(TPP)_2$, $CoCl_2(TPPO)_2$ synthétisés par la méthode de Cotton [(1), (2)] ou obtenus par extraction liquide-liquide en milieu de nitrates fondus (3), a été envisagé dans le N, N-diméthylformamide.

La forme particulière des polarogrammes obtenus avec les complexes chlorés nous a conduit à reprendre l'étude des sels de cobalt : perchlorate, nitrate et chlorure.

Les principaux facteurs étudiés sont : l'influence de la concentration en cobalt, de la hauteur de mercure (*h*), ainsi que celle de la nature et de la concentration des électrolytes supports utilisés ($LiClO_4$, $LiNO_3$, Me_4NI, Et_4NI, Bu_4NI). Les courbes $i - t$ (forme de la courbe et valeur du coefficient γ de l'équation $i = at^\gamma$) ont également été examinées.

1. Étude des sels de cobalt. 1° *Le perchlorate et le nitrate de cobalt.* — La vague obtenue est bien définie, irréversible; son potentiel de demi-vague se situe vers — 1,20 V par rapport à l'électrode au calomel avec KCl saturé dans le D. M. F.

Le coefficient γ des courbes $i - t$ passe de 0,40 à 0,16 du pied au sommet de la vague [diffusion selon Vclek (4)].

L'intensité maximale i_m est proportionnelle à $\sqrt{h}$ et à la concentration en sel de cobalt.

Cette vague semble être limitée par la diffusion du cobalt et un dosage polarographique est possible.

2° *Le chlorure de cobalt.* — Le comportement est très différent de celui des sels précédents. Nous obtenons trois vagues bien distinctes alors que Ciani et Furlani (5) ne décrivent que deux vagues.

a. La première vague (courant i_1) : C'est une vague irréversible dont le potentiel de demi-vague se situe vers — 1,20 V, l'intensité i_1 est environ la moitié de celle obtenue avec une solution de $Co(ClO_4)_2$ ou $Co(NO_3)_2$ de même concentration, avec Bu_4NI comme électrolyte support.

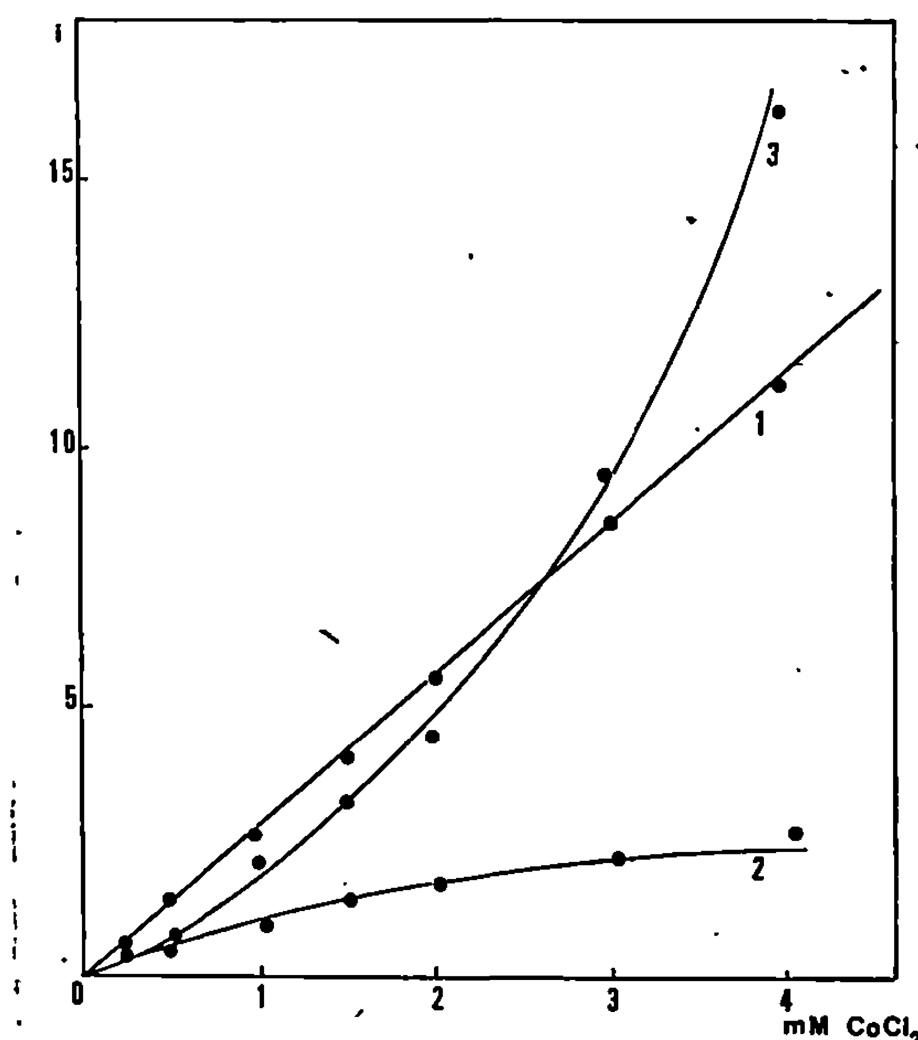
Les études de l'intensité en fonction de la concentration en $CoCl_2$ (*figure*) et de la hauteur de mercure indiquent qu'il s'agit d'une vague de diffusion [mais ceci n'est pas en concordance avec la valeur trouvée pour γ (0,80) des courbes ($i - t$)].

Une augmentation de la concentration en électrolyte support ($LiClO_4$ ou Bu_4NI) déplace le potentiel de demi-vague vers les potentiels négatifs et suggère la réduction d'un cation.

b. La deuxième vague (courant i_2) : Son potentiel de demi-vague se trouve vers — 1,60 V. La relation entre l'intensité i_2 et la concentration en $CoCl_2$ est donnée sur la figure.

Le coefficient y (courbe $i = a h^y$) est toujours inférieur à 0,5 (0,13 avec $LiClO_4$ comme électrolyte support).

Le potentiel $E_{1/2}$ est peu influencé par la concentration de l'électrolyte support.



Courbe donnant la relation entre la concentration en $CoCl_2$ et l'intensité en microampère des différentes vagues.

1, première vague; 2, deuxième vague; 3, troisième vague.

En présence de Et_4NClO_4 comme électrolyte support, cette vague disparaît (conditions identiques à celles de Ciani et Furlani).

c. La troisième vague (courant i_3) : Un excès de chlorure (introduit sous forme Me_4NCl) provoque la disparition des deux premières vagues au profit de la troisième que nous attribuerons comme Ciani et Furlani à la réduction de $CoCl_4^{2-}$.

La courbe $i_3 = f(CoCl_2)$ est représentée sur la figure (courbe 3). Le coefficient y de la fonction $i = a h^y$ est très élevé : 0,84 avec $LiClO_4$ comme électrolyte support.

Les courbes i—t sont très déformées.

L'électrolyte joue un rôle important : une augmentation de sa concentration produit un déplacement du potentiel $E_{1/2}$ vers les potentiels positifs (réduction d'un anion).

d. La nature de l'électrolyte support, influe énormément sur l'intensité de la troisième vague comme le montre le tableau.

TABLEAU.

Valeur des intensités des trois vagues (en microampères) en fonction de la nature de l'électrolyte support utilisé. (Solution de $CoCl_2$ 10^{-3} M *dans le D. M. F.).*

Électrolyte support.	Concentration.	i_1.	i_2.	i_3.
$LiClO_4$	5.10^{-2} M	3,4	1,7	10,9
$LiNO_3$	5.10^{-2} M	3,1	1,6	9,2
Me_4NI	Saturé	3,4	0,6	3,4
Et_4NI	5.10^{-2} M	3,2	0	5,2
Bu_4NI	5.10^{-2} M	2,7	1,3	2,0

Nous observons une forte augmentation de l'intensité lorsque nous passons d'un électrolyte très adsorbé sur le mercure Bu_4NI) à un électrolyte non adsorbé ($Li\,ClO_4$). Pour ce dernier i_3 dépasse la valeur de l'intensité obtenue avec $Co(ClO_4)_2$ à la même concentration.

e. Conclusion : L'étude de $CoCl_2$ est donc bien plus complexe que prévu initialement. Nous proposons les hypothèses suivantes :

Nous observons d'abord une vague de diffusion (I) non réversible que nous pouvons attribuer à la réduction de $Co(D.M.F.)_6^{2+}$, puis une vague (II) difficilement explicable (peut être due à la réduction de $CoCl_2$).

La troisième vague serait due à la réduction de $CoCl_4^{2-}$ par un phénomène catalytique intervenant au niveau de la couche double [6].

2. Les complexes de la triphénylphosphine (TPP) et de la triphénylphosphine oxyde (TPPO). — Leur étude est simplifiée par les résultats précédents : En effet, nous observons un comportement indépendant de $CoCl_2$ ou $Co(NO_3)_2$ et de la TPP ou de la TPPO, ce qui laisse supposer une dissociation des complexes dans le D. M. F. Ce fait présente un intérêt pour le complexe $Co(NO_3)_2(TPPO)_2$. Nous observons deux vagues dont les potentiels de demi-vague (— 1,20 et — 2,60 V) correspondent respectivement à celles de $Co(NO_3)_2$ seul et TPPO seule. De plus les intensités sont les mêmes que celles obtenues avec le mélange $Co(NO_3)_2 + 2TPPO$. Elles sont respectivement proportionnelles aux concentrations en $Co(NO_3)_2$ et TPPO. Un dosage du complexe pourra se faire sur l'une ou l'autre vague.

Dans le cas des complexes chlorés, nous retrouvons d'abord les vagues dues à $CoCl_2$ puis celle de la TPPO ($CoCl_2(TPPO)_2$) utilisable quantitativement ou de la TPP ($CoCl_2(TPP)_2$). Cette dernière est trop proche de celle de la réduction du cation de l'électrolyte support (Bu_4NI) pour être valable en cas de dosage. Pour ces deux complexes la première vague

attribuable à Co (D. M. F.)$_6^{2+}$ est proportionnelle à la concentration du complexe en l'absence d'autres substances chlorées dans le milieu [rapport Co (D. M. F.)$_6^{2+}$/$CoCl_2$ constant].

Cas des mélanges : étant donné l'influence des ions chlorures sur la hauteur de la première vague obtenue, ne pourront être dosés que les mélanges $CoCl_2$(TPP)$_2$ (I) et $CoCl_2$(TPPO)$_2$ (II) pour lesquels le rapport Co/Cl est égal à 2. La première vague donne la somme I + II et la vague TPPO (— 2,6 V) la quantité de (II).

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME, O. P. FAUT et R. H. HOLMES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1780.
(2) E. BANNISTER et F. A. COTTON, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2276.
(3) O. VITTORI et M. PORTHAULT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 383.
(4) A. A. VCLEK, *Progress in Inorganic Chemistry* (F. A. COTTON), Interscience Publisher, 5, p. 211.
(5) A. CIANI et C. FURLANI, *Electrochemica Acta*, 10, 1965, p. 1149.
(6) P. BROQUET, *Thèse 3e cycle*, Lyon, 1970.

(Centre de Chimie analytique,
Laboratoire de Chimie analytique III,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution du diagramme ternaire* $CuFe_2O_4$-$CuCr_2O_4$-Mn_3O_4 *en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'évolution du diagramme ternaire $CuCr_2O_4$-$CuFe_2O_4$-Mn_3O_4 en fonction de la température montre l'existence d'une solution solide continue de structure cubique sur une très grande partie du diagramme. Il existe pour les composés à teneur élevée respectivement en chrome, en fer et en manganèse une région à deux phases qui sépare une forme de haute et une forme de basse température.

Il a été montré dans de nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux, que le manganèse entraîne une distorsion quadratique macroscopique du type Jahn-Teller, dès que la concentration de l'ion distordant Mn^{3+} dans les sites octaédriques atteint une valeur critique. Le diagramme ternaire $CuCr_2O_4$-$CuFe_2O_4$-Mn_3O_4 est tracé en vue de l'étude

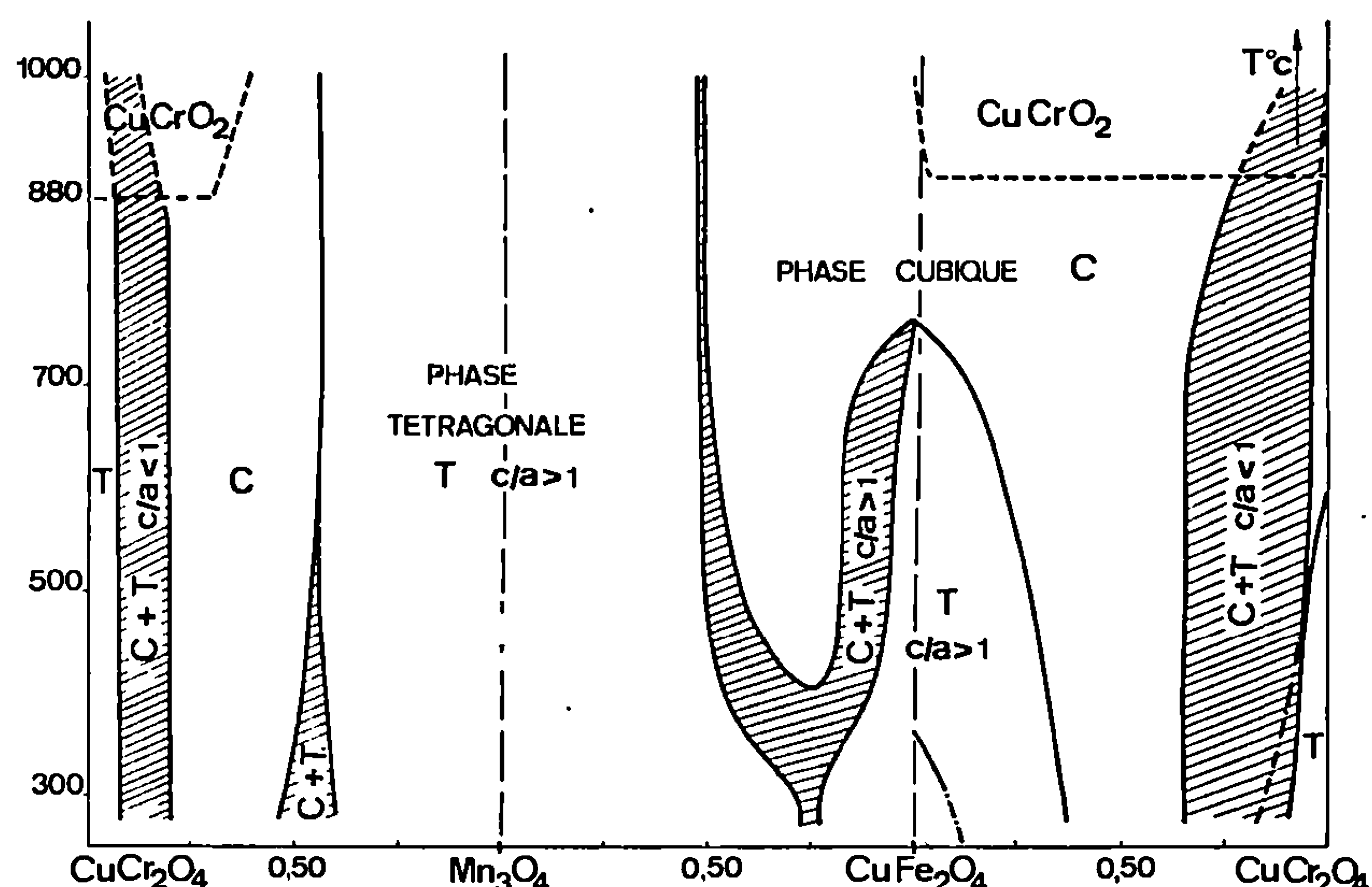
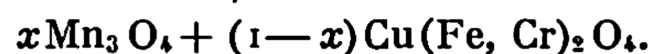


Fig. 1. — Diagrammes de phases des trois systèmes $xMn_3O_4 + (1-x)CuCr_2O_4$, $xCuFe_2O_4 + (1-x)Mn_3O_4$ et $xCuCr_2O_4 + (1-x)CuFe_2O_4$.

du rôle du manganèse dans des oxydes spinelles contenant d'autres ions distordants (Cu^{2+}) et non distordants (Cr^{3+}, Fe^{3+}) de formule



$$xMn_3O_4 + (1-x)Cu(Fe, Cr)_2O_4.$$

Méthodes expérimentales d'études des diagrammes de phase. — Les composés préparés à haute température sont trempés. Les recuits sont ensuite effectués aux températures désirées entre 300 et 1300°C. La durée des traitements termiques est de 120 à 150 h. Ces cycles sont suffisamment longs pour détecter des apparitions ou disparitions de phases. Les recuits étant suivis d'une trempe rapide, les températures d'apparition de phases sont différentes de celles obtenues par les méthodes

statiques (diffraction des rayons X à haute température par exemple). Ainsi, la température de transformation du ferrite de cuivre $CuFe_2O_4$ se situe à 760°C ([1]) au lieu de 360°C ([2]). La caractérisation des phases et la détermination de leurs limites ont été obtenues par la méthode de disparition de phases (clichés de diffraction X). Dans la mesure du possible, on a suivi les phénomènes thermiques accompagnant l'apparition d'une nouvelle phase par analyse thermique différentielle à l'aide d'un dispositif « semi-micro » ([3]).

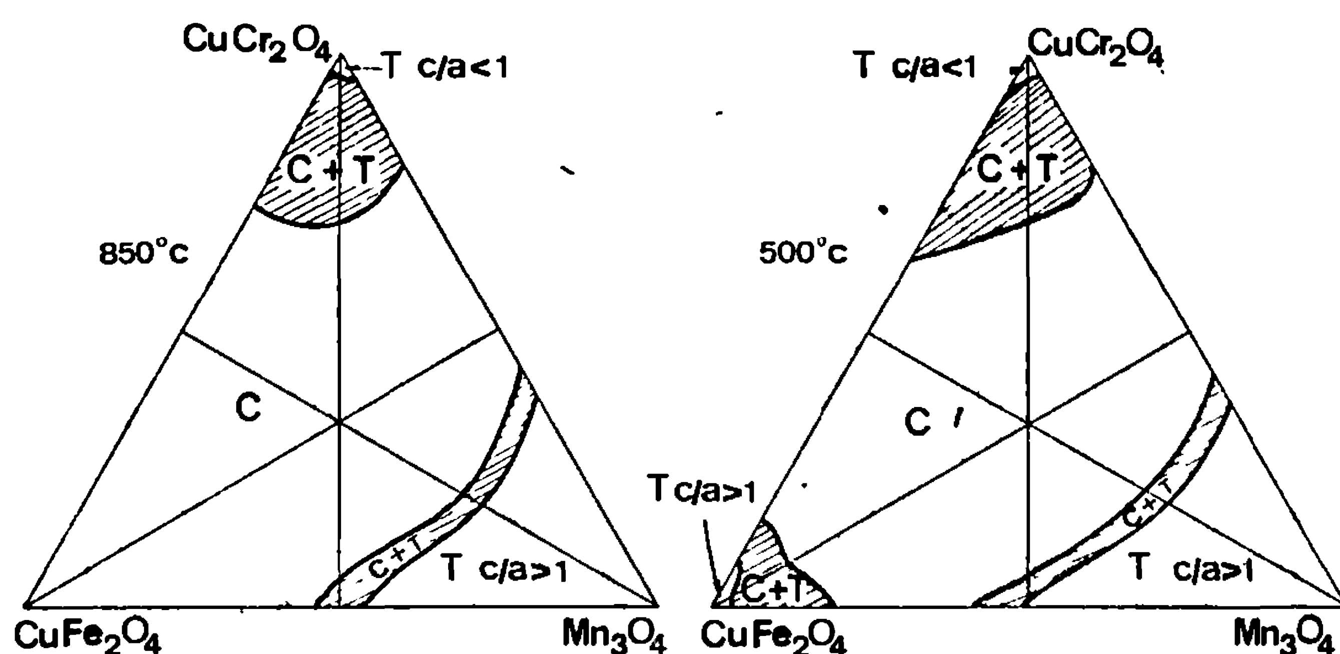


Fig. 2. — Diagramme ternaire $CuFe_2O_4$-$CuCr_2O_4$-Mn_3O_4 à 850 et 500°C.

Résultats relatifs aux diagrammes de phases des systèmes binaires. — 1° La substitution du chrome par le fer dans le chromite de cuivre a été étudié par Delorme ([4]), puis d'une façon plus complète par Ohnishi et Teranishi ([2]) qui ont utilisé la méthode statique. Les températures de changement de phase que nous avons trouvées sont donc différentes de celles d'Ohnishi (*fig.* 1). Nos résultats sont concordants en ce qui concerne les frontières de phases. Aux températures supérieures à 880°C, on observe en plus des produits monophasés ou biphasés, la phase hexagonale $CuCrO_2$ provenant de la décomposition de $CuCr_2O_4$.

2° Les diagrammes de phases des systèmes



$x Mn_3O_4 + (1-x) CuFe_2O_4$ (*fig.* 1) et $x Mn_3O_4 + (1-x) CuCr_2O_4$ (*fig.* 1)

montrent l'inhibition très rapide du rôle distordant du cuivre par le manganèse et la très grande étendue de la zone tétragonale au voisinage de Mn_3O_4 : ceci laisse entrevoir le rôle prépondérant du manganèse dans la distorsion.

Étude du diagramme ternaire $CuCr_2O_4$-$CuFe_2O_4$-Mn_3O_4 en fonction de la température. — Ce système est représenté dans le diagramme triangulaire équilatéral habituel.

1° *Description du diagramme à* 850°C (*fig.* 2). — Il existe pour cette température une solution solide continue de structure cubique C, ainsi que deux zones tétragonales T, l'une très étendue voisine de Mn_3O_4 ($c/a > 1$), l'autre très restreinte voisine de $CuCr_2O_4$ ($c/a < 1$). On peut donc prévoir l'influence prépondérante du manganèse dans l'apparition de la distor-

sion. Des domaines biphasés C + T séparent les zones monophasées précitées.

2° *Évolution du diagramme en fonction de la température.* — A 500°C (*fig.* 2), il apparaît au voisinage du ferrite de cuivre un domaine tétragonal où les composés sont isomorphes de $CuFe_2O_4$ ($c/a > 1$).

— A 300°C (*fig.* 3), l'extension des zones tétragonales au voisinage de $CuFe_2O_4$ et Mn_3O_4, est très marquée. Les domaines biphasés C + T nettement séparés à 500°C ne forment plus qu'une zone continue d'un

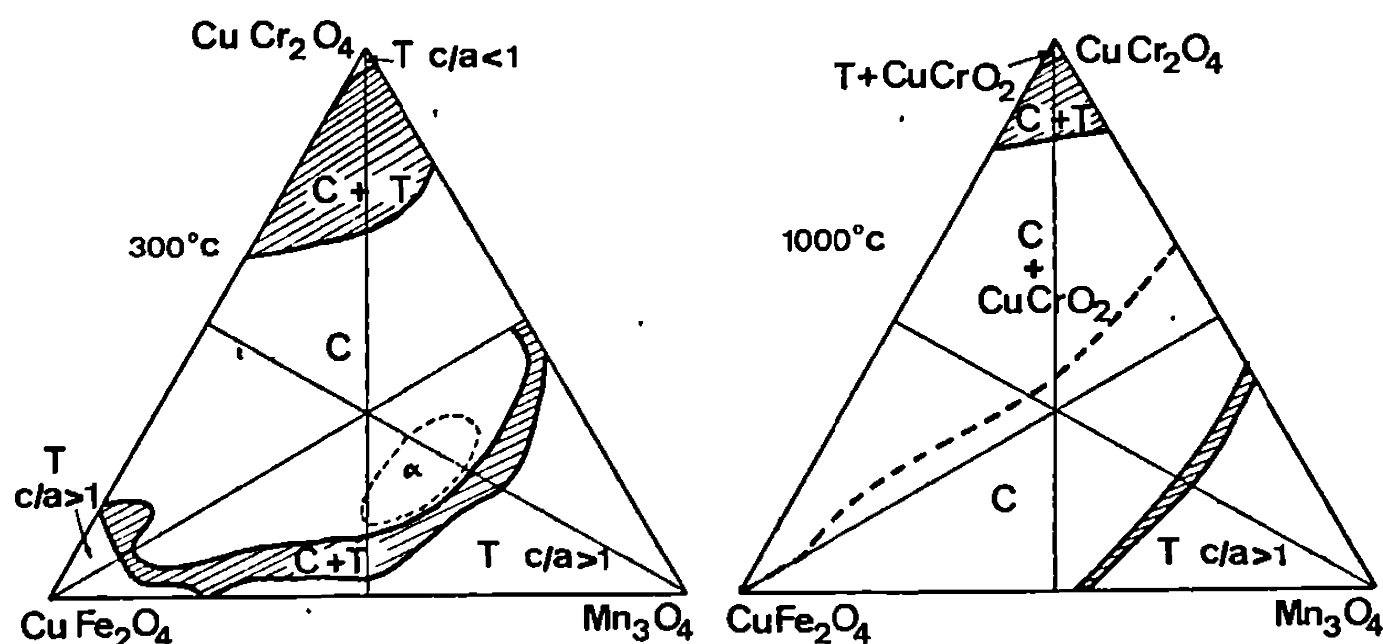


Fig. 3. — Diagramme ternaire $CuFe_2O_4$-$CuCr_2O_4$-Mn_3O_4 à 300 et 1000°C.

bout à l'autre du diagramme. On remarque au centre du diagramme une petite zone α non homogène (apparition de deux phases spinelles cubiques).

— A 1000°C (*fig.* 3), les composés, pour la plupart, qu'ils soient monophasés ou biphasés, sont instables par suite de la formation de chromite cuivreux. Pour cette raison, nous n'avons pas poursuivi l'étude du diagramme au-delà de cette température.

En conclusion, l'évolution du diagramme ternaire $CuCr_2O_4$-$CuFe_2O_4$-Mn_3O_4 en fonction de la température a montré en particulier l'existence d'une solution solide continue de structure cubique sur un très large domaine du diagramme, et laissé entrevoir l'importance du manganèse dans l'apparition de la distorsion tétragonale. Cette étude est poursuivie d'une façon plus précise en ce qui concerne les composés de la série $x Mn_3O_4 + (1 - x) Cu(FeCr)O_4$, dont nous nous proposons de déterminer la distribution cationique pour différentes valeurs de la composition et de la température.

(*) Séance du 11 mai 1970.

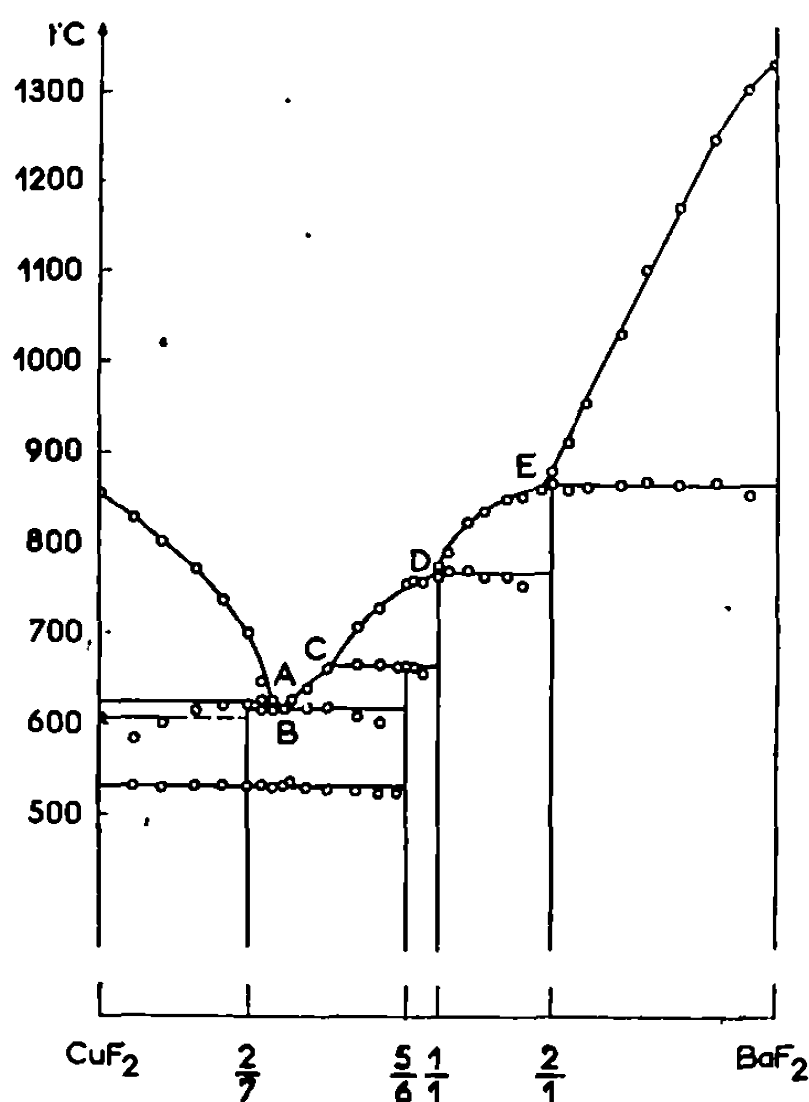
(1) BERTAUT, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 252.
(2) ONHISHI et TERANISHI, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 1961, p. 35.
(3) MAZIÈRES, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 602.
(4) BERTAUT et DELORME, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 74.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système fluorure de baryum-fluorure de cuivre.* Note (*) de M. **Maurice Samouël**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système BaF_2-CuF_2 par analyse thermique différentielle et radiocristallographie a permis de caractériser quatre composés qui correspondent à l'union des deux fluorures BaF_2 et CuF_2 dans le rapport molaire $BaF_2/CuF_2 = 2$, 1, 5/6 et 2/7. Toutes ces phases sont à fusion incongruente. Ba_2CuF_6 est monoclinique et $BaCuF_4$ orthorhombique. $Ba_2Cu_7F_{18}$ et CuF_2 présentent respectivement à 532 et 605° une transformation polymorphique réversible. Seul le composé Ba_2CuF_6 était connu.

Les seuls composés déjà signalés dans le système BaF_2-CuF_2 sont : Ba_2CuF_6 (1) et $BaCuF_4$ (2). CuF_2 est obtenu par réaction à 500° du gaz fluorhydrique sur l'hydroxycarbonate (3). Le fluorure ainsi préparé est légèrement hygroscopique.



J'ai établi le diagramme d'équilibres, liquide-solide de ce système par analyse thermique différentielle, conduite à l'échauffement sur des mélanges préalablement recuits pendant 15 h à 500° (*fig.*). Cette température est suffisamment basse pour éviter une éventuelle décomposition partielle de CuF_2, qui selon H. von Wartenberg (4) se manifesterait vers 600-700°.

Cinq paliers d'invariance sont obtenus; ils correspondent à quatre péritexies et une eutexie. Quatre composés sont ainsi mis en évidence,

correspondant à l'union des deux fluorures BaF_2 et CuF_2 dans le rapport molaire $BaF_2/CuF_2 = 2, 1, 5/6$ et $2/7$. Le tableau I rassemble les principaux résultats de ce diagramme.

TABLEAU I.

Moles CuF_2 %.	t (°C).	
100	855	CuF_2
74	624	Péritectique A
72,5	616	Eutectique B
65,5	663	Péritectique C
50,5	764	» D
35	863	» E
0	1320	BaF_2

Toutes ces phases sont obtenues dans l'état solide après recuit à 500°, d'un mélange stœchiométrique des deux fluorures simples; elles donnent toutes une réaction péritectique. Ba_2CuF_6 est monoclinique ([1]) et $BaCuF_4$ orthorhombique ([2]). $Ba_2Cu_7F_{18}$ présente à 532° une transformation polymorphique réversible. Les spectres des variétés α et β sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

$Ba_2Cu_7F_{18}$ α.				$Ba_2Cu_7F_{18}$ β.			
d_{mes}.	I.	d_{mes}.	I.	d_{mes}.	I.	d_{mes}.	I.
5,576...	tf	2,974...	M	5,600...	tf	3,109...	TF
5,369...	tf	2,775...	M	5,448...	tf	3,068...	F
5,120...	f	2,743...	f	5,141...	f	3,045...	F
4,752...	f	2,694...	M	4,739...	f	3,004...	M
4,441...	f	2,590...	tf	4,565...	tf	2,966...	f
4,182...	tf	2,571...	tf	4,456...	M	2,918...	tf
4,100...	M	2,464...	tf	4,199...	f	2,879...	f
4,037...	tf	2,381...	M	4,110...	M	2,853...	f
3,946...	tf	2,339...	f	4,044...	tf	2,781...	F
3,879...	tf	2,328...	f	3,882...	tf	2,743...	M
3,405...	F	2,303...	M	3,750...	f	2,700...	M
3,390...	TF	2,182...	tf	3,672...	tf	2,633...	f
3,318...	M	2,135...	f	3,616...	f	2,595...	tf
3,275...	F	2,097...	f	3,525...	f	2,572...	tf
3,172...	M	2,079...	tf	3,456...	M	2,536...	tf
3,127...	F	2,004...	tf	3,401...	TF	2,496...	tf
3,098...	F	1,959...	tf	3,326...	f	2,465...	f
3,037...	M	1,937...	f	3,275...	M	2,409...	M
3,008...	M	1,910...	tf	3,233...	M	2,329...	M
				3,181...	M	2,311...	F
				3,135...	F	2,275...	M

CuF_2 manifeste une transformation allotropique réversible à 605°. Seule la variété basse température monoclinique était connue. L'analyse

TABLEAU III.

$Ba_5Cu_6F_{22}$.

$d_{mes.}$	I.	$d_{mes.}$	I.
5,931	tf	2,342	M
4,765	f	2,247	f
4,103	f	2,218	f
4,037	f	2,186	f
3,955	tf	2,174	tf
3,874	f	2,136	M
3,326	F	2,098	M
3,281	TF	2,069	tf
3,245	F	1,963	f
3,177	M	1,947	M
3,125	f	1,884	tf
3,013	F	1,838	tf
2,979	M	1,775	M
2,840	f	1,753	tf
2,800	tf	1,740	tf
2,687	tf	1,692	tf
5,593	f	1,633	f
2,556	tf	1,504	tf
2,382	M	1,487	f

radiocristallographique effectuée à 650° n'a pas permis, du fait de l'oxydation rapide de CuF_2 en CuO, d'obtenir le cliché X de la forme « haute température ».

Le diagramme de poudre de $Ba_5Cu_6F_{22}$ est donné dans le tableau III.

(*) Séance du 25 mai 1970.

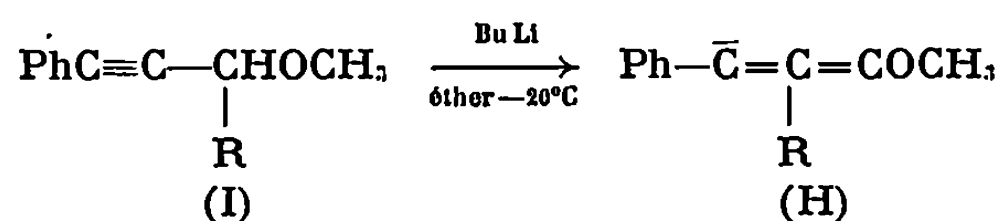
(1) H. G. VON SCHNERING, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 1.
(2) M. SAMOUËL et A. DE KOZAK, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1789.
(3) L. DOMANGE, *Ann. Chim.*, 7, 1937, p. 225.
(4) H. VON WARTENBERG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 241, 1939, p. 381.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'hétérocycles oxygénés à partir d'éthers alléniques hydroxylés. Obtention de furannes, de dihydrofurannes et d'une lactone hémiacétal.* Note (*) de MM. **Richard Mantione**, **Yves Leroux**, et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

Les éthers alléniques α-alcools sont cyclisés en présence de quantités catalytiques d'acide paratoluène sulfonique. Il se forme des dérivés dihydrofuranniques si l'alcool est tertiaire et furanniques, lorsque l'alcool est primaire ou secondaire. L'acide éther allénique s'isomérise immédiatement en lactone hémiacétal.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que les lithiens alléniques (II) sont aisément obtenus en traitant les éthers α-acétyléniques (I) par le butyl-lithium. Ces carbanions ont été condensés avec divers réactifs permettant ainsi l'obtention d'éthers alléniques fonctionnels.



Avec l'acétone cependant, nous avons signalé la présence de nombreux isomères dénombrés en R. M. N. par les déplacements chimiques différents des groupements OCH_3. En vue de préciser les différentes structures formées, nous avons repris cet essai. A notre grande surprise nous avons obtenu un produit unique cristallisé.

L'infrarouge dénote la disparition de la fonction alcool et la présence d'un système diénique conjugué. Le spectre de R. M. N. très simple, signale l'élimination de OCH_3 et la présence d'un proton vinylique et de deux méthyles que l'on peut différencier lorsque le produit est en solution dans le benzène. Il n'y a pas de couplage. Forts de ces données, et du spectre de masse, nous avons identifié le composé dihydrofurannique (V) (schéma A).

La cyclisation a sans doute été catalysée par une trace d'acide contenue dans l'appareil de distillation. En effet, cet essai réitéré et le produit distillé avec un appareillage préalablement lavé avec une solution de bicarbonate de sodium a donné le mélange d'alcool allénique (III) et des isomères diéniques (IV) attendus. Le traitement de ce mélange en solution dans l'éther par une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique a redonné l'hétérocycle (V).

Cette réaction a été étendue à la condensation de diverses cétones et les dihydrofurannes obtenus ont été caractérisés par infrarouge et R. M. N. Les rendements sont de l'ordre de 70 % (tableau I).

La radical alcoyle R, en α de l'éther joue un rôle important dans la cyclisation : lorsque R = méthyle, nous avons obtenu de nombreux polymères, tandis que pour R = éthyle, la cyclisation est partielle. Les meilleurs résultats sont obtenus avec R = isopropyle.

TABLEAU I.

Dihydrofurannes : Ph—C=C—H ; R_1, R_2 >C—O—C=C< CH_3B, CH_3A

Réactifs.	Dihydrofurannes R_1.	R_2.	É (°C/mm Hg).	n_D^{25}.	R. M. N. δ (Ph).	δ (H).	δ (A) (*).	δ (B) (*).	δ (R_1).	δ (R_2).
CH_3COCH_3...........	CH_3	CH_3	95/0,5	1,5651 (sur fusion)	Vers 7,31	6,45	1,71	1,71	1,54	1,54
$(CH_3CH_2)_2CO$.........	CH_2 (I) CH_3 (II)	CH_2 (I) CH_3 (II)	102-103/0,7	1,5757	» 7,31	6,64	1,74	1,74	1,85 (I) 0,81 (II)	1,85 (I) 0,81 (II)
(cyclohexane)=O..........	Cyclohexyle		137/1	1,583	» 7,26	6,36	1,71	1,71	Vers 1,7	
(cyclopentane)=O..........	Cyclopentyle		126/0,5	1,6060	» 7,31	6,53	1,71	1,71	» 1,93	
					δ (Ph).	δ (H).	δ (A).	δ (B)	δ (CH_3).	
CH_3—CH—CH_2 (O)......	Ph, H, CH_3, C(CH_3B)(CH_3A) (cyclohexène)		122/0,5	1,5677	Vers 7,26	6,73	1,77	1,77	1,11	

(*) En solution dans CCl_4, les déplacements chimiques δ (A) et δ (B) sont identiques. Par effet de solvants (benzène, méthylnaphtalène, etc.), on peut différencier les deux groupements méthyles.

Les déplacements chimiques sont exprimés en 10^{-6} et les couplages en hertz.

TABLEAU II.

Furannes :

```
Ph\          /H1
   C————C
   ||      ||        /CH3 A
R—C       C—CH
   \O/      II \CH3
```

Réactifs.	Furannes.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	R. M. N. δ (Ph).	δ (H_I).	δ (A).	δ (R).
H CHO.............	H (*)	89/0,7	–	7,26	6,11	1,24 J = 6,6 Hz	H = 7,46
Ph CHO............	Ph (*)	Vers 140/0,8	–	7,31	6,11	1,31	$J_{H_I H_{II}}$ = 1 Hz
CH_3CHO...........	CH_3	92/0,2	n_D^{23} 1,5416	7,26	6,00	1,26 J = 6,8 Hz	CH_3 = 2,36
CH_3CH_2—CHO.....	CH_3—CH_2— (III) (IV)	97/0,9	n^{22} 1,5312	7,24	5,97	1,25	δ_{III} = 1,24; δ_{IV} = 2,73 $J_{H_I H_{II}}$ = 1 Hz
$(CH_3)_2$CH—CHO.....	III $(CH_3)_2$CH— IV (III)	94/1	n^{22} 1,5298	7,26	5,96	1,26 J = 6,8 Hz	δ_{III} = 1,28; J_{III-IV} = 7,00 Hz $J_{H_I H_{II}}$ = 1 Hz

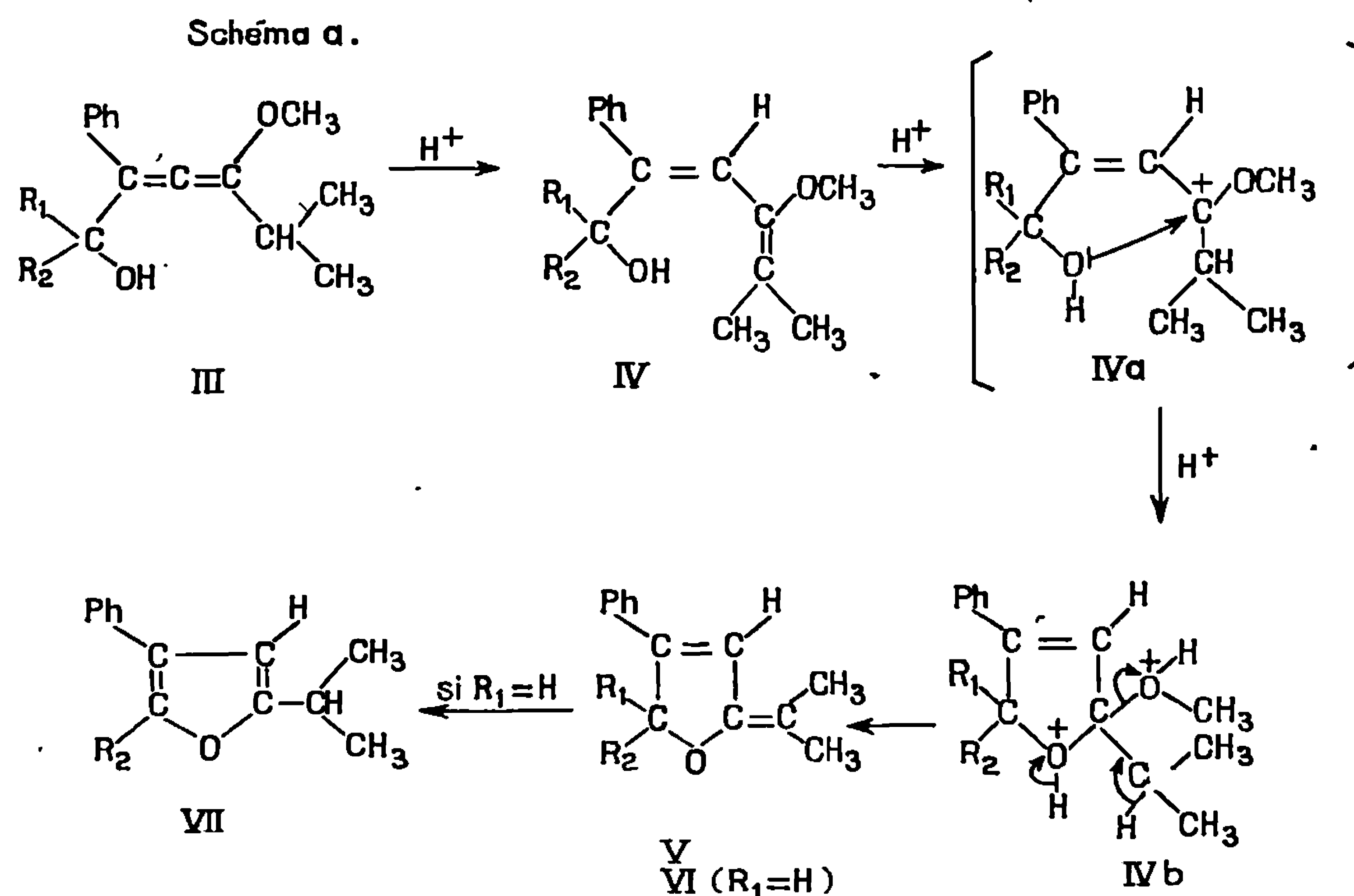
Lactone hémi-acétal

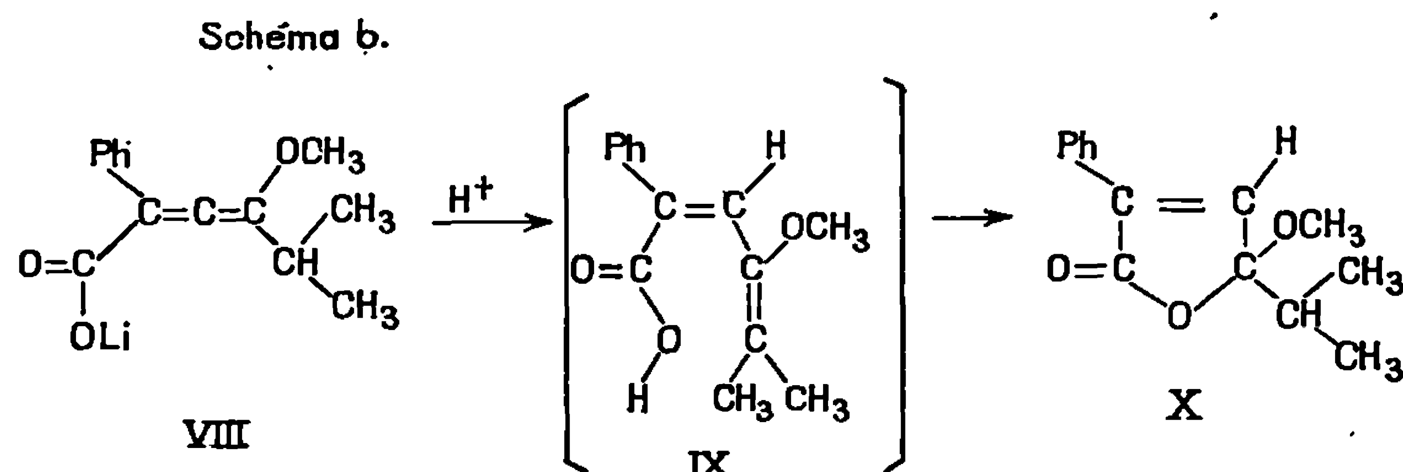
Réactifs.			δ (Ph).	δ (H).	δ (OCH_3).	δ (A).
CO_2................	Ph—C=C—H ; O=C—O—C(OCH_3)—CH(CH_3)(CH_3) A	(F 94°)	7,51	7,11	3,18	1,02 J = 7,1 Hz

(*) Produits impurs.

Les déplacements chimiques sont exprimés en 10^{-6} et les couplages en hertz.

FURANNES. — La condensation d'aldéhyde sur le carbanion allénique (II) puis, le traitement de l'alcool allénique formé par l'acide paratoluène sulfonique à reflux d'éther, fournit le dérivé furannique (VII) après isomérisation de l'isopropylidène dihydrofuranne (VI).





Le spectre de R. M. N. montre que le proton vinylique de (VII) est couplé avec le proton isopropylique. L'isomérisation est totale. Les paramètres des furannes obtenus figurent dans le tableau II.

Les dérivés furanniques et dihydrofuranniques ne sont pas métallés par le butyl-lithium.

Récemment (2), des dérivés furanniques et dihydrofuranniques ont été préparés par cyclisation baso-catalysée d'éthers alcools cumuléniques.

LACTONE HÉMIACÉTAL. — La carbonatation de l'anion allénique (II) conduit au sel de l'acide allénique (VIII) qui reste en solution aqueuse après hydrolyse. L'addition d'acide chlorhydrique dilué en vue de libérer cet acide, conduit en fait à un solide qui est recristallisé dans un mélange d'eau et d'alcool F 94°.

Ce composé ne donne pas de 2.4-DNPH, et il est inerte vis-à-vis de solutions basiques (Ter-Bu OK) ou acides (ac. PTS) après 4 h de reflux d'éther. Ces tests excluent la présence d'acide allénique ou diénique (IX).

Le spectre infrarouge présente une bande à 1755 cm^{-1} qui peut être attribuée à une lactone. Il n'y a ni bande allénique à 1950 cm^{-1} ni bande acide. Le spectre R. M. N. signale une structure isopropylique pour laquelle les deux méthyles non équivalents, suggèrent la présence d'un carbone asymétrique ([3]). On remarque également la présence du groupement méthoxyle et d'un proton vinylique non couplé.

Cet ensemble de données nous permet de conclure à la structure lactone hémiacétal (X) formée selon le schéma *b*; Cette structure est en accord avec le spectre de masse.

MÉCANISMES PROPOSÉS. — Les éthers alcools alléniques (III), subissent dans un premier temps une isomérisation acidocatalysée en diènes conjugués (IV) [([4]), ([5])]. La fixation d'un proton sur le carbone vinylique en α de l'éther engendre le carbocation (IV *a*) qui subit une attaque intramoléculaire formant (IV *b*). Ce dernier se neutralise en éliminant H^+ et CH_3OH.

En conclusion, nous pouvons dire, que cette méthode très simple et très rapide permet l'accès immédiat à des hétérocycles oxygénés de structure élaborée.

(*) Séance du 11 mai 1970.

([1]) R. MANTIONE et A. ALVÈS, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 997.
([2]) S. HOFF, L. BRANDSMA et J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim.*, 88, 1969, p. 609.
([3]) M. L. MARTIN et G. J. MARTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2117.
([4]) R. MANTIONE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, p. 4514.
([5]) H. E. WIJERS, L. BRANDSMA et J. F. ARENS. *Rec. Trav. Chim.*, 85, 1966, p. 601.

(Laboratoire de Synthèse organique, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les écarts par rapport à l'idéalité diélectrique de quelques systèmes composés de N-méthylacétamide et d'un alcool.* Note (*) de M. **René Reynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les variations de ces écarts D^E, déterminés pour cinq systèmes alcool + N-méthylacétamide (NMA), sont discutées en liaison avec celles du facteur de corrélation de Kirkwood, du volume molaire d'excès et de la réfraction molaire d'excès. Les volumes molaires partiels ont été déterminés.

Les constantes diélectriques idéales D^{id} des systèmes R—OH + NMA [où l'alcool R—OH est successivement le méthanol (M), l'éthanol (E), le propanol (P) le butanol (B) et l'alcool *n*-amylique (A)] ont été évaluées par l'expression simplifiée de Decroocq [1] qui est basée sur les équations de Onsager-Kirkwood et fait intervenir les fractions en volume Y : $D^{id} = Y_{NMA} D_{NMA} + Y_{HOH} D_{HOH}$, Y_{NMA} et Y_{ROH} étant calculées à l'aide des fractions molaires (X_{NMA} et X_{ROH}) et des volumes molaires partiels ($\overline{V}_{NMA}$ et $\overline{V}_{ROH}$) par $Y_{NMA} = X_{NMA} \overline{V}_{NMA} / (X_{NMA} \overline{V}_{NMA} + X_{ROH} \overline{V}_{ROH})$ et $Y_{ROH} = 1 - Y_{NMA}$; $\overline{V}_{NMA}$ et $\overline{V}_{HOH}$ ont été déterminés à partir des densités *d* de Plucknett et coll. [2] par la méthode analytique, en exprimant $1/d$ en fonction de la fraction en poids de l'amide (W_{NMA}) par un polynome (selon le procédé de Gauss) dont le degré (≤ 9) est choisi de telle sorte que $\sum (1/d^{calc} - 1/d^{exp})^2$ soit minimale. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un polynome du 4e degré pour les binaires contenant M, B ou A et du 5e pour les autres. On a :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} &\overline{V}_{NMA} = M_{NMA} \left[\frac{1}{d^{calc}} + \frac{d\left(\frac{1}{d^{calc}}\right)}{d(W_{NMA})} (1 - W_{NMA}) \right] \\ &\text{et} \\ &\overline{V}_{ROH} = M_{ROH} \left[\frac{1}{d^{calc}} - W_{NMA} \frac{d\left(\frac{1}{d^{calc}}\right)}{d(W_{NMA})} \right], \end{aligned} \right.$$

M_{NMA} et M_{ROH} désignant les masses moléculaires de l'amide et de l'alcool.

Les constantes diélectriques d'excès $D^E = D - D^{id}$, les volumes molaires d'excès V^E et les réfractions molaires d'excès R^E ont alors été obtenus à partir des données de Plucknett et coll. [2] qui ont étudié les propriétés diélectriques à l'aide des polarisations de Debye. En liaison avec les propriétés diélectriques, nous avons évalué le facteur de corrélation de Kirkwood *g*, qui traduit l'orientation relative des dipôles voisins, à l'aide de la relation de Cole [3] en adoptant :

$D_\infty = 1,1\, n^2$, $\mu^2 = \mu^2_{NMA} X_{NMA} + \mu^2_{ROH} X_{ROH}$, $\mu_{NMA} = 3,71\, \mathcal{D}$ [4], $\mu_M = \mu_E = 1,69$ [5], $\mu_P = 1,66$ [6], $\mu_B = 1,65$ [6], $\mu_A = 1,67$ [6] et $\mu_{iso} = 1,85$ [6].

TABLEAU.

X_{NMA} (10^2)	$\overline{V}_{NMA}$	$\overline{V}_{ROH}$	$-V^E$ (10^3)	$-D^E$	g (10^2)	R^E (10^3)	$\overline{V}_{NMA}$	$\overline{V}_{ROH}$	$-V^E$ (10^3)	$-D^E$	g (10^2)	R^E (10^3)
	NMA + Eau.						NMA + M.					
05	72,51	18,12	194	14,9	257	—3	74,73	40,95	130	8,5	278	6
10	72,32	18,14	427	25,6	260	—8	75,21	40,92	227	16,2	277	12
15	72,80	18,06	649	34,2	263	—15	75,56	40,87	301	22,6	279	16
20	73,51	17,91	835	40,6	267	—21	75,83	40,81	357	28,1	283	21
30	74,84	17,47	1071	49,4	279	—35	76,21	40,68	427	36,2	300	28
40	75,77	16,98	1145	53,2	298	—48	76,47	40,55	451	40,7	320	32
45	76,08	16,74	1135	53,4	310	—42	76,57	40,47	450	41,9	334	32
50	76,33	16,52	1099	52,2	324	—32	76,65	40,40	440	41,8	347	33
60	76,65	16,14	967	48,0	354	—24	76,78	40,25	399	39,8	376	31
70	76,83	15,81	776	40,6	393	—20	76,86	40,09	332	34,5	412	29
80	76,91	15,56	543	30,1	436	—14	76,92	39,92	241	26,4	451	26
90	76,95	15,35	280	17,1	485	3	76,95	39,76	130	14,6	496	20
	NMA + E.						NMA + P.					
10	76,17	58,94	96	13,4	265	9	76,60	75,35	28	11,4	261	34
15	76,28	58,92	132	19,2	263	11	76,60	75,35	47	16,5	257	40
20	76,39	58,90	160	24,2	268	14	76,65	75,34	64	21,0	259	45
30	76,54	58,85	201	32,1	282	32	76,78	75,30	86	29,1	271	52
40	76,64	58,80	224	38,0	300	59	76,88	75,24	91	34,6	291	53
45	76,67	58,77	231	40,0	311	54	76,92	75,22	88	36,4	305	52
50	76,71	58,74	234	41,3	324	41	76,93	75,20	83	37,5	320	50
55	76,74	58,70	234	41,5	337	31	76,94	75,19	76	38,3	335	48
60	76,77	58,66	230	40,7	355	25	76,94	75,19	69	38,5	351	46
70	76,84	58,54	210	37,2	392	20	76,94	75,20	56	35,6	390	42
80	76,89	58,36	169	30,1	434	17	76,93	75,22	45	29,7	435	36
90	76,94	58,10	101	17,2	486	13	76,94	75,18	33	18	484	25
	NMA + B.						NMA + A.					
10	76,95	92,41	—5	9,4	271	5	77,05	109,20	+1	8,0	264	21
20	76,95	92,41	—3	18,1	265	10	77,14	109,19	—15	15,3	261	14
30	76,94	92,42	—1	25,0	275	15	77,15	109,18	—37	22,6	266	5
40	76,93	92,42	3	30,7	294	18	77,12	109,20	—58	27,5	289	—2
45	76,93	92,42	5	32,9	305	19	77,09	109,22	—65	29,3	303	—4
50	76,92	92,43	7	34,5	319	21	77,06	109,25	—70	30,7	317	—6
55	76,92	92,43	10	35,6	334	22	77,03	109,28	—72	31,9	333	—8
60	76,92	92,42	13	36,3	348	23	77,00	109,32	—70	32,5	350	—9
70	76,93	92,41	17	33,5	388	23	76,96	109,40	—57	31,6	390	—8
80	76,94	92,38	18	29,0	430	22	76,94	109,45	—35	26,5	432	—6
90	76,95	92,32	14	20,6	475	18	76,95	109,40	—11	17,0	485	—4

Les valeurs de D^E, R^E, et g du tableau ci-dessus ont été déduites des graphiques représentant ces variables en fonction de X_{NMA}; celles de $\overline{V}_{NMA}$, $\overline{V}_{ROH}$ et V^E ont été calculées à partir des expressions polynomiales (I) et par $V^E = V^{calc} - V^{id}$.

Les propriétés volumétriques des systèmes NMA + R—OH et NMA + *eau*(⁶) présentent quelques différences : si les mélanges

NMA + R—OH se font avec contraction (à l'exception de NMA + A), celle-ci est nettement plus faible (V^E_{min} = — 1,147 cm³/mole avec l'eau, — 0,452 avec M et — 0,234 avec E) et à partir du propanol, elle est si faible que la détermination des volumes molaires partiels conduit seulement à des valeurs approchées (7). Les intervalles de variation des $\overline{V}$ sont plus faibles et plus précisément les pertes de volume à dilution infinie : $V^0_w - \overline{V}^\infty_w = 2{,}91$ cm³/mole (6) ; $V^0_M - \overline{V}^\infty_M = 1{,}38$; $V^0_E - \overline{V}^\infty_E = 1{,}21$; $V^0_{NMA} - \overline{V}^\infty_{NMA} = 3{,}11$, 2,92 et 0,99 avec l'eau (6), M et E. D'autre part, dans le cas du système *eau* + NMA, on a montré (6) que $\overline{V}_{NMA}$ passe par un minimum ; or avec les solvants NMA + M et NMA + E pour lesquels les déterminations des $\overline{V}$ sont les plus précises, on n'observe pas d'extrémum.

Les courbes représentant D^E en fonction de X_{NMA} présentent chacune un minimum dont l'ordonnée négative augmente de M à A (—42; —41,6; —38,5; —36,4; —32,6), tandis que l'abscisse croît légèrement (0,48; 0,54; 0,59; 0,61; 0,63). On constate que, pour $X_{NMA} > 0{,}7$, D^E est assez peu sensible à la nature de l'alcool. Par contre, dans les solutions à prédominance alcoolique les courbes se distinguent nettement; elles conduisent, pour une concentration donnée de NMA, à des valeurs de $|D^E|$ décroissantes de M à A et ne tendent à se rapprocher qu'au-delà de $X_{NMA} = 0{,}5$ environ.

Comme dans le cas des mélanges *eau* + NMA (6), on attribue la rapide diminution de D^E provoquée par l'addition au NMA d'une petite quantité d'un des alcools R—OH à la destruction progressive des chaînes polymoléculaires de NMA, du fait des interactions par liaisons hydrogène qui s'établissent entre les molécules de R—OH et de NMA. On conçoit alors que pour les solutions riches en NMA où le phénomène le plus important est la dissociation du NMA, on observe une diminution de D^E sensiblement indépendante de la nature de l'alcool. Pour $X_{NMA} > 0{,}8$ les valeurs de D^E des solvants *eau* + NMA et ROH + NMA sont assez voisines et cette observation doit être rapprochée du caractère commun aux alcools et à l'eau d'être à la fois accepteur et donneur de proton. Les variations de D^E observées lors de l'addition du NMA aux alcools R—OH peuvent être interprétées par la dissociation du NMA en molécules de monomères qui tendent alors à dissocier les chaînes polymoléculaires d'alcool pour former des complexes par liaisons hydrogène. En effet, la diminution initiale de g ($g_M \doteq g_E = 2{,}83$; $g_P = 2{,}90$; $g_B = 3{,}09$; $g_A = 2{,}87$) suggère la dissociation des chaînes de molécules d'alcool. En outre, la différenciation des courbes de $|D^E|$ selon les alcools ($|D^E_M| > |D^E_E| > |D^E_P| > |D^E_B| > |D^E_A|$ pour X_{NMA} donné) traduit l'effet décroissant sur $|D^E|$ de la dissociation des polymères alcooliques, effet qui est en accord, compte tenu des valeurs sensiblement identiques des μ des alcools, avec l'ordre décroissant de leur constante diélectrique ($D_M > D_E > D_P > D_B > D_A$).

Divers complexes par liaisons hydrogène entre le NMA et des alcools ont déjà été étudiés, soit par R.M.N. dans CCl_4 (complexes 1 : 1 avec l'isopropanol) ([8]), soit par spectroscopie infrarouge en l'absence de tiers solvant ([9]) (complexes 1:1, 1:2, 1:3 avec le butanol où la troisième molécule d'alcool se fixe sur l'hydrogène amidique). Il a été montré par une étude infrarouge ([9]) que le NMA, à la concentration de 1 mol/l dans le butanol ($X_{NMA} = 0,074$), ne présente aucune autoassociation, résultat en accord avec nos valeurs de D^E et g.

Il convient de remarquer qu'à l'exception du système NMA + P, les fractions molaires correspondant aux minimums de D^E sont assez voisines de celles qui correspondent aux extrémums de V^E ou R^E, comme cela a été observé dans le cas des solvants *eau* + NMA ([6]) : avec les solvants NMA + M, on a $X_{NMA} = 0,48$ pour le minimum de D^E, 0,42 pour celui de V^E et 0,5 environ pour le maximum de R^E ; on a de même pour les extrémums de D^E, V^E, R^E, avec NMA + E, $X_{NMA} = 0,54$, 0,52 et 0,4 environ ; avec NMA + B, $X_{NMA} = 0,61$, 0,78 et 0,65 et avec NMA + A, $X_{NMA} = 0,63$, 0,55 et 0,62.

En conclusion, les $|D^E|$ observées avec les systèmes R—OH + NMA pour $X_{NMA} < 0,8$ sont moins élevées que pour les solvants *eau* + NMA et diminuent du méthanol à l'alcool amylique, tandis qu'elles sont sensiblement indépendantes de la nature de l'alcool pour les solutions à prédominance amidique ($X_{NMA} > 0,7$ environ). Ces écarts par rapport à l'idéalité diélectrique traduisent l'association par liaisons hydrogène de l'amide avec l'alcool et sa compétition avec l'agrégation par liaisons hydrogène des molécules d'alcool d'une part, et celle des molécules de NMA d'autre part.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.

(2) R. A. Hovermale, P. G. Sears et W. K. Plucknett, *J. Chem. Eng. data*, 8, 1963, p. 490.

(3) R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 33.

(4) R. M. Meighan et R. H. Cole, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 503.

(5) A. L. Mc Clellan, *Table of experimental dipole moments*, W. F. Freeman, San Francisco, 1963.

(6) R. Reynaud, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 627.

(7) La variation de V^E_{exp} est alors irrégulière en liaison avec une précision moindre des d; aussi, pour ces systèmes, les valeurs de R^E et g ont été calculées à partir de d^{id}. Les graphiques de V^E_{exp} permettent de reconnaître facilement les d erronées qui ont alors été éliminées des données lors de la détermination de l'expression polynomiale de $1/d$.

(8) F. Takahashi et N. C. Li, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2136.

(9) M. Rey-Lafon, J. Lascombe et M.-L. Josien, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 493.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

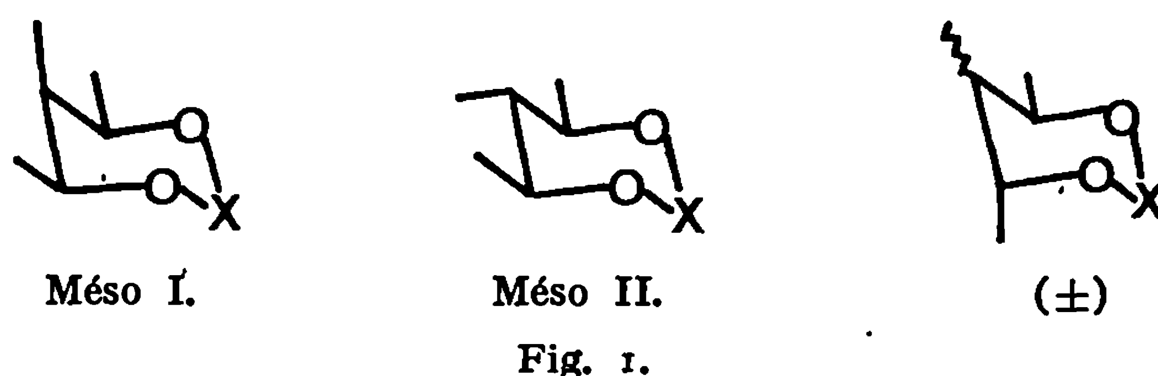
CHIMIE ORGANIQUE. — *Effets des substituants sur les déplacements chimiques dans des dioxannes-*1.3 *et des oxo-*2 *dioxathiannes-*1.3.2. Note (*) de MM. PIERRE MARONI, PIERRE TISNES et JEAN-PIERRE GORRICHON, présentée par M. Georges Champetier.

La comparaison des déplacements chimiques des protons H_4 et H_6 dans les dioxannes-1.3 et les sulfites cycliques dérivés du méthyl-3 pentanediol-2.4 et du pentanediol-2.4 méso permet de chiffrer l'influence de l'orientation d'un méthyle en position 2 et 5 et d'un SO axial. Nous avons mis en évidence l'additivité de ces effets dans ces composés et dans ceux du même type dérivés du diméthyl-3.3 pentanediol-2.4 méso.

Nous avons étudié ([1]) les différents diastéréoisomères des dioxanne-1.3 (A), méthyl-2 dioxanne-1.3 (B) diméthyl-2.2 dioxanne-1.3 (C) et oxo-2 dioxathianne-1.3.2 (D) dérivés du méthyl-3 pentanediol-2.4

Ce diol comporte deux carbones asymétriques et un pseudo-asymétrique. Il peut donc exister trois diastéréoisomères : deux composés méso (méso I et méso II) et un racémique (±). A l'inverse de Pihlaja ([2]), nous les avons séparés directement par distillation sur colonne à bande tournante d'une centaine de plateaux théoriques (Nester-Faust) et la synthèse des hétérocycles a été effectuée sur chacun de ces isomères respectivement par action du formol, de l'éthanal, de l'acétone et du chlorure de thionyle. Lorsque le groupement en position 2 est symétrique (A et C) le nombre d'isomères est identique à celui de diol. Par contre, lorsqu'il est dissymétrique (B et D) il peut exister en principe quatre composés méso et deux racémiques : dans les conditions expérimentales utilisées on observe bien la formation des deux racémiques, mais seulement un méso I et un méso II correspondant à l'orientation du substituant en position 2 la plus stable thermodynamiquement, à savoir équatoriale pour B et axiale pour D.

La configuration de chaque diastéréoisomère est facilement mise en évidence par R. M. N. En effet, un seul doublet pour les méthyles en position 4 et 6 caractérise une configuration méso et deux doublets une configuration (±).



Méso I. Méso II. (±)

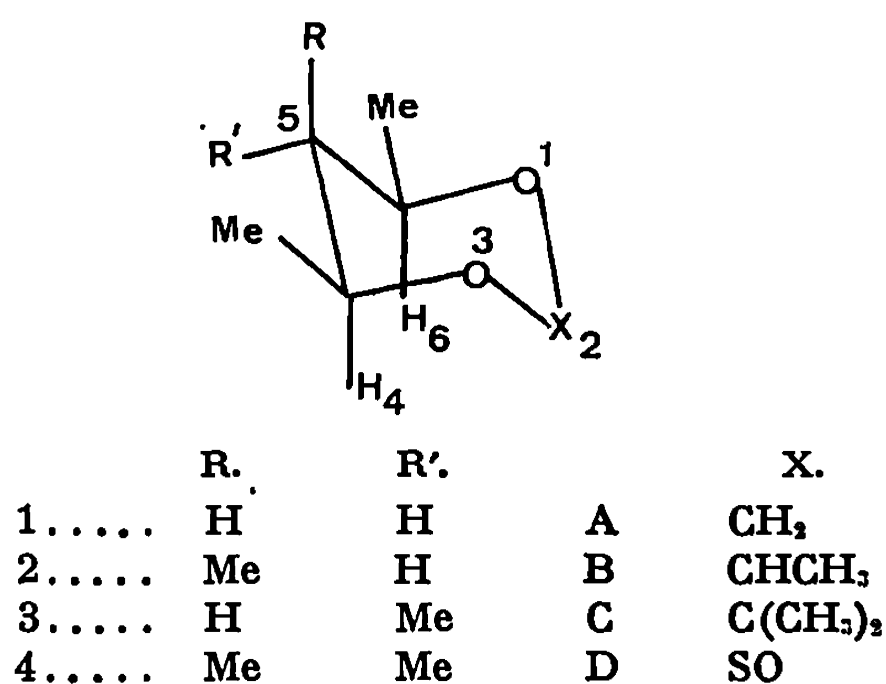
Fig. 1.

Les constantes de couplage J_{4-5} permettent en outre de différencier les isomères méso I ($J = 2$ Hz) et méso II ($J = 9$ Hz) et montrent, en accord

avec les travaux de Delmau [3] qu'ils existent tous dans la même conformation chaise privilégiée, ce qui n'est pas le cas pour les composés (±).

Nous ne considérerons ici que les composés méso I et méso II en nous intéressant aux protons axiaux équivalents en position 4 ou 6.

1. INFLUENCE DE L'ORIENTATION D'UN MÉTHYLE EN POSITION 5. — Nous avons comparé les valeurs des déplacements chimiques de ces protons dans les dérivés 2 du diol méso I et 3 du diol méso II à celles observées dans les dérivés 1 non substitués et 4 diméthylés en position 5, de configuration méso et même conformation chaise [[4], [5], [6]] (*fig.* 2).



	R.	R'.		X.
1.....	H	H	A	CH_2
2.....	Me	H	B	$CHCH_3$
3.....	H	Me	C	$C(CH_3)_2$
4.....	Me	Me	D	SO

Fig. 2.

Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone, et les valeurs sont exprimées en 10^{-6}. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	1.	2.	3.	4.	Δ_1^2.	Δ_1^3.	$\Delta_1^2+\Delta_1^3$.	Δ_1^4.
A......	3,60	3,70	3,20	3,28	+0,10	—0,40	—0,30	—0,32
B......	3,60	3,70	3,18	3,30	+0,10	—0,42	—0,32	—0,30
C......	3,88	3,97	3,47	3,55	+0,09	—0,41	—0,32	—0,33
D......	5,01	5,20	4,68	4,87	+0,19	—0,33	—0,14	—0,14
Δ_A^B.....	0,00	0,00	—0,02	+0,02		Moyenne	0,00	
Δ_A^C.....	+0,28	+0,27	+0,27	+0,27		Moyenne	+0,27	
Δ_A^D.....	+1,41	+1,50	+1,48	+1,59		Moyenne	+1,49	

En moyenne dans les dioxannes un méthyle axial en position 5 déblinde les protons axiaux H_4 et H_6 d'une quantité $\Delta_1^2 = \delta_2 - \delta_1 = +0,10.10^{-6}$ tandis qu'un méthyle équatorial les blinde de $\Delta_1^3 = -0,41.10^{-6}$. Ces valeurs diffèrent quelque peu pour les sulfites, probablement parce que l'introduction d'un atome de soufre dans le cycle modifie légèrement sa géométrie et par conséquent les effets d'anisotropie des méthyles considérés.

La somme $\Delta_1^2 + \Delta_1^3$ des effets de ces substituants est très voisine de la valeur Δ_1^4 observée pour les composés gem-diméthylés aussi bien dans les

dioxannes que dans les sulfites. Ce résultat met ainsi en évidence leur additivité.

2. Influence de la nature et de l'orientation des groupements X en position 2. — Elle peut être chiffrée, en prenant les formals A comme référence par la grandeur $\Delta_A^X = \delta_X - \delta_A$ calculée pour chacune des séries 1, 2, 3 et 4 (tableau I).

On constate qu'un méthyle équatorial n'a pratiquement aucune influence sur les déplacements chimiques des protons en 4 et 6. Par contre, l'introduction d'un gem-diméthyle cause un déblindage constant $\Delta_A^C = +0{,}27 \cdot 10^{-6}$ attribuable par conséquent au seul méthyle axial. Quant au remplacement d'un CH_2 par un SO il provoque un déblindage Δ_A^D variant entre 1,4 et 1,6.

3. Additivité des effets des substituants en position 2 et 5. — A partir des incréments ainsi déterminés exprimés en 10^{-6} :

+ 0,10 pour un Me_5 axial,
— 0,41 pour un Me_5 équatorial,
0 pour un Me_2 équatorial,
+ 0,27 pour un Me_2 axial,
+ 1,49 pour un SO axial,

nous avons calculé les déplacements chimiques pour la série des dioxannes et des sulfites par la relation linéaire d'additivité $\delta = \delta_0 + \Sigma\Delta$ en prenant comme base la valeur $\delta_0 = 3{,}60 \cdot 10^{-6}$ du formal 1 A.

Les écarts observés sont pratiquement nuls pour les dioxannes et sont inférieurs à $\pm 0{,}10 \cdot 10^{-6}$ pour les sulfites (tableau II).

Tableau II.

	1 D.	2 D.	3 D.	4 D.
δ_{obs}	5,01	5,20	4,68	4,87
δ_{calc}	5,09	5,19	4,68	4,78
Écart	—0,08	+0,01	0,00	+0,09

Donc à l'additivité déjà observée des effets des méthyles en position 5 s'ajoute celle des effets des groupements X en position 2. Cette additivité est satisfaisante pour les dioxannes et l'est moins pour les sulfites. En effet, les quatre valeurs de Δ_A^D relevées croissent de façon régulière avec le degré de substitution en position 5, alors que les valeurs Δ_A^B et Δ_A^C dans les dioxannes restent constantes pour les quatre séries de composés.

Il semble donc qu'il y ait une interaction indirecte entre les méthyles en position 5 et le groupe SO, par l'intermédiaire d'une déformation de cycle, liée d'une part à l'introduction de l'hétéroatome de soufre, et d'autre part à un effet de Thorpe-Ingold [7] concernant le carbone C_5 : plus ce carbone serait substitué, plus l'angle correspondant dans le cycle serait

petit, et ainsi l'orientation des protons H_4 et H_6 par rapport aux méthyles en 5 et au groupe SO serait modifiée, ainsi que les effets d'anisotropie correspondants.

(*) Séance du 25 mai 1970.

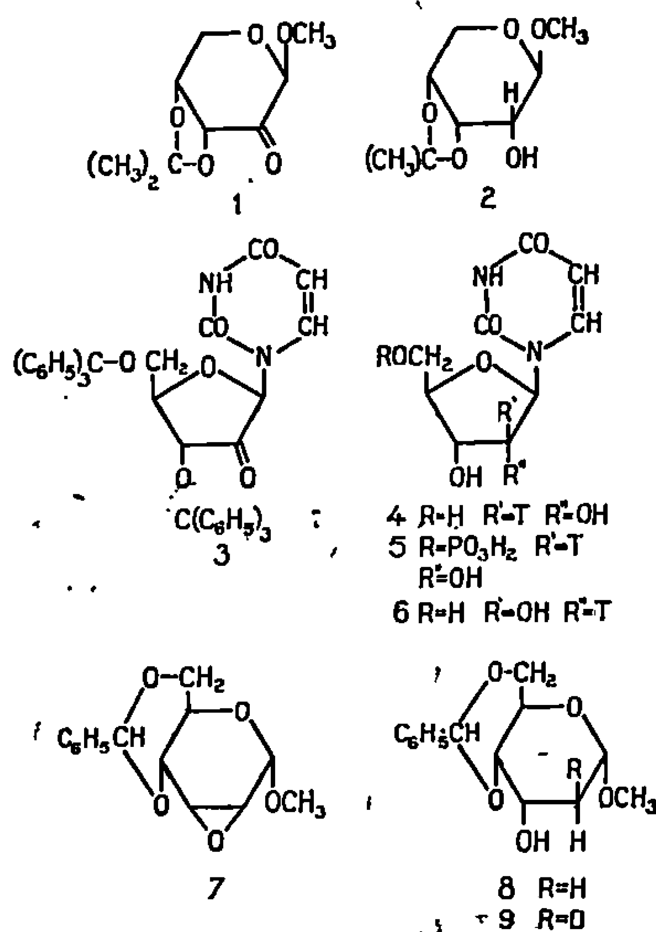
(1) P. TISNES, *Thèse de 3e cycle*, Toulouse, n° 847, 1969.
(2) K. PIHLAJA, *Thèse* (*Annales Universitatis Turkuensis*, n° 114, 1967, Turku, Finlande).
(3) J. DELMAU, *Rev. Inst. Pétrole*, 20, n° 1, p. 94.
(4) J. P. GORRICHON, Résultats non publiés.
(5) J. DELMAU, J. C. DUPLAN et M. DAVIDSON, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 4383.
(6) L. CAZAUX, *Thèse de Doctoral ès sciences*, Toulouse, n° 310, 1967.
(7) (*a*) R. M. BEESLEY, C. K. INGOLD et J. F. THORPE, *J. Chem. Soc.*, 107, 1915, p. 1080; (*b*) C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 305.

(*Laboratoire de Synthèse*
et Physicochimie organique,
Nouvelle Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de ribo- et désoxyribonucléotides avec un isotope de l'hydrogène sur C-2'.* Note (*) de MM. **Serge David**, **Jacques Eustache** et Mlle **Claudine Rouzeau** (1), présentée par M. Maurice-Marie Janot.

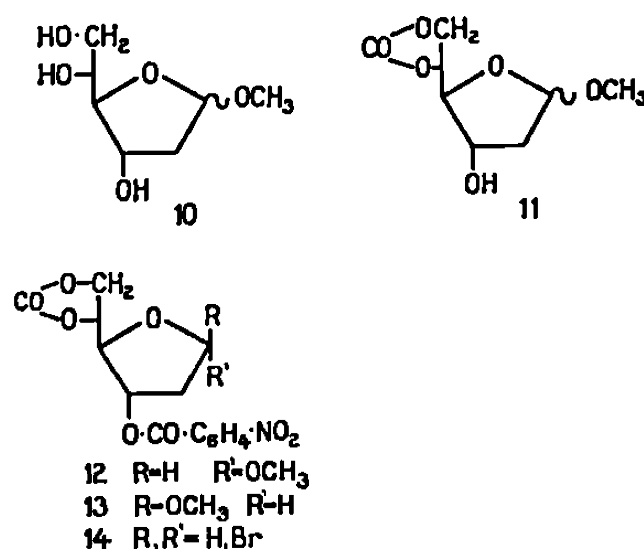
On peut obtenir le D-ribose (^{3}H-2) en réduisant le sucre carbonylé 1, mais nous préférons préparer l'uridine (^{3}H-2') à partir du nucléoside carbonylé 3 [*cf.* Cook et Moffatt (5)], avec 0,5 mole seulement de NaB^{3}H$_4$. On espérait que la suite synthétique 7 → 14, adaptée convenablement, permettrait d'obtenir un nucléoside β marqué sur C-2', au départ de l'halogénose 14, mais celui-ci donne uniquement un composé α avec la diméthoxy-2.4 pyrimidine.

La ribonucléoside-diphosphate réductase [(2), (3)] catalyse une étape fondamentale de la biosynthèse des désoxyribonucléotides, et donc de l'ADN — le remplacement par l'hydrogène de la fonction alcool en 2' des ribonucléotides. C'est à propos de recherches sur son mécanisme d'action



que nous avons examiné quelques méthodes d'introduction d'un isotope de l'hydrogène sur C-2 d'un sucre ou C-2' d'un nucléoside. Ainsi le glucoside cétonique 1, préparé par Parikh et Jones (4), est réduit par NaBH$_4$ dans l'eau, en donnant 92 % de méthyl-isopropylidène-3.4 β-D-ribofuranoside, 2. On a rapporté brièvement, récemment (5) un résultat analogue à partir du benzyl-isopropylidène-3.4 β-D-*érythro*-pentopyranosidulose. Cette réaction permet une synthèse efficace du D-ribose (^{3}H-2), mais les difficultés apparaissent dans la préparation d'un furanose activé destiné à une syn-

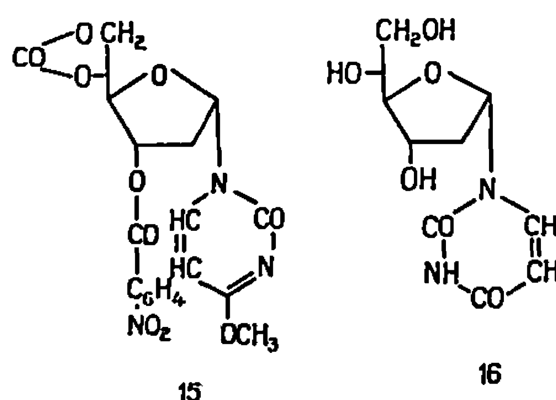
thèse de nucléoside, qui n'est pas miniaturisable. Cook et Moffatt ([6]) ont préparé le (ditrityl-3'.5' β-D-*érythro*-pentofuranulosyl)-1 uracile, 3, et l'ont réduit en un mélange d'épimère sur C-2', contenant 1/5 d'isomère D-ribo et 4/5 d'isomère D-arabino. Cette proportion n'est pas trop défavorable, mais leur excès de réducteur — 20 moles de $NaBH_4$ par mole de 3 est évidemment inacceptable pour une synthèse isotopique. Avec seulement 0,5 mole de $NaBH_4$, nous avons observé un rendement final en uridine, après déprotection, de 25 % par rapport au borohydrure. Le rapport molaire des épimères n'est pas modifié. En pratique, on ajoute directement le composé 3 à la solution commerciale de NaB^3H_4 dans la butylamine. Après déprotection, on sépare sur papier l'uridine (^3H-2'), 4, et le (β-D-ara-



binofuranosyl (^3H-2')}-1 uracile, 6. Pour préparer l'acide uridylique (^3H-2'), 5, nous avons adapté à l'échelle de 10 μ moles l'excellente méthode de Darlix, H. P. M. et P. Fromageot ([7]), qui a donné 58 % de rendement, avec récupération de 90 % de l'uridine non transformée.

Comme voie d'accès à la désoxy-2' uridine marquée sur H-2' [dans ce cas, le (dentério-2' désoxy-2'-β-D-arabinofuranosyl)-1 uracile], nous avons envisagé le chemin 7, 8, 10, et 11 à 14. Les deux premières étapes ont été décrites en série non isotopique. Ce chemin nous avait semblé particulièrement intéressant après une publication du groupe de Zorbach ([10]) dont nous reparlerons ci-dessous. Le carbonate 11 ($É_{0.15}$ 151-152°; infrarouge : ν 3 650 (OH), 1780-1800 (CO) cm^{-1} (liquide pur); pur sur couche mince) obtenu avec 41 % de rendement par action de $COCl_2$ et de la pyridine sur 10 est un mélange anomère. A l'étape suivante, paranitrobenzoate-3 (12 et 13), il y a une séparation partielle sur colonne de silice (élution par $CHCl_3$) avec 1 % de méthanol) et on recueille 17,5 % d'*anomère cristallisé* (12 ou 13), F 133-133°5, (acétone-éther). On prépare l'halogénose par HBr/CH_2Cl_2, et, après avoir purifié sommairement en éliminant le réactif, on abandonne 18 h à 20°C en présence d'un excès de diméthoxy-2.4 pyrimidine. L'addition d'éther précipite de *nucléoside protégé*, recristallisé dans l'éther-acétone,

F 224,5-227° (60 %). Le rendement est le même à partir du mélange brut 12 + 13. Nous lui attribuons la structure α non naturelle, 15. On enlève les groupements protecteurs : 1° avec un mélange chloroforme-méthanol chlorhydrique saturé 2 jours à 20°; 2° une solution méthanolique 0,05 molaire de méthylate de sodium. On neutralise par Dowex 50-(H^+), évapore le solvant, reprend le résidu par l'eau et le chloroforme. L'évaporation de la phase aqueuse livre le nucléoside amorphe (82 %), pur sur couche mince de silice (CH_3OH : $CHCl_3$, 1 : 5); spectre ultraviolet très voisin de celui de la désoxyuridine aux pH 6 et 11. Sur le spectre de R. M. N. (dans le diméthylsulfoxyde-d_6 à 60MHz, repéré en parties par million à partir du tétraméthylsilane) le proton anomère apparaît à δ 6,15 comme un doublet de deux pics élargis, correspondant à deux couplages J 6,7 et J 2,2 Hz. Il est donc plus voisin du quadruplet observé ([11]) sur l'« α-thymidine » dans D_2O ($J_{1'2'} = 7,2 + 0,2$, $J_{1'2''} = 3,8 \pm 0,2$) que du triplet de la thymidine. L'attribution α est confirmée par l'allure de la courbe de dispersion rotatoire entre 600 et 360 nm, qui suggère un effet Cotton négatif, comme pour l'« α-thymidine » ([12]). Enfin, l'action consécutive de $NaIO_4$ et $NaBH_4$ dans l'eau transforme 16, par coupure du glycol vicinal et réduction de l'aldéhyde intermédiaire en « α-désoxy-uridine » amorphe ([13]), purifiée par deux chromatographies sur couche mince, identifiée par Co-chromatographie avec témoin, par son spectre ultraviolet, et surtout par son pouvoir rotatoire α_D^{25} — 15° (eau). Les valeurs publiées ([13]) sont α_D^{25} + 35° pour la désoxyuridine et — 13,5° pour l'anomère α. Nous n'avons pas mis en évidence la formation de nucléoside β, et de même Sorm et coll. ([13]) ont observé la formation d'un gros excès de nucléoside α avec l'halogénose dérivé du diparatoluyl-3.5 désoxy-2-β-D *érythro*-pentofuranose. Dans ces conditions, il est remarquable que le nucléoside obtenu par Zorbach et coll. ([10]), à partir de l'halogénose épimère sur C-3', encore moins favorable stéréochimiquement à l'orientation β, présente en R. M. N. le triplet des β-nucléosides. Les auteurs n'ont pas publié la courbe de dispersion rotatoire de ce composé.



Enfin, l'ouverture de l'époxyde 7 avec $LiAlD_4$ nous a donné le glucoside deutérié 9. Sur le spectre de R. M. N., dans le deutériochloroforme, il n'y a qu'un signal unique d'intensité *un* proton dans la région des H-2, à

δ 2,20, dû au proton *allo* équatorial sur C-2, élargi par faible couplage, *ee* avec les protons voisins, et avec le deutérium. Nous comptons le transformer en méthyl deutério-2 désoxy-2-β-D-arabinofuranoside, en passant par l'analogue deutérié de 10, et de là en nucléoside.

(*) Séance du 4 mai 1970.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Gisèle Coat.

(2) L. J. Durham, A. Larsson et P. Reichard, *European J. Biochem.*, 1, 1967, p. 92.

(3) I. J. Battermham, R. K. Ghambeer, R. L. Blakley et C. Brownson, *Biochemistry*, 6, 1967, p. 1203.

(4) V. M. Parikh et J. K. N. Jones, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 3452.

(5) W. B. Gleason, American Chemical Society Division of Carbohydrate Chemistry, 157th National Meeting, 14-15 avril 1969.

(6) A. F. Cook, J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2697.

(7) J. L. Darlix, H. P. M. Fromaoeot et P. Fromagbot, *Biochem. Biophys. Acta*, 145, 1967, p. 517.

(8) K. V. Bhat et W. W. Zorbach, *Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry* (W. W. Zorbach et R. S. Tipson, rédacteurs), Interscience Publishers, New York 1968, p. 309.

(9) C. C. Bhat, K. V. Bhat et W. W. Zorbach, *Carbohydrate Research*, 10, 1969, p. 197.

(10) K. V. Bhat et W. W. Zorbach, *Carbohydrate Research*, 6, 1968, p. 63.

(11) R. U. Lemieux, *Can. J. Chem.*, 39, 1960, p. 116.

(12) T. R. Emerson, R. J. Swan et T. L. V. Ulbricht, *Biochemisiry*, 6, 1967, p. 843.

(13) M. Prystas et J. Farkaš, *F. Šorm, Collect. Czech. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 3123.

(*Laboratoire de Chimie des Composés biologiques, Faculté des Sciences,* 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du méthyl-1'-cyclopentène-9.10-phénanthrène.* Note (*) de MM. **Aziz-Ur Rahman** et **Bruno M. Vuano**, présentée par M. Henri Normant.

Partant de l'acétyl-9-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrène nous avons effectué une synthèse partielle du méthyl-1'-cyclopentène-9, 10-phénanthrène grâce à la série de réactions suivantes : réaction de Réformatski, réduction, cyclisation, réduction de la cétone cyclique et déshydrogénation catalytique.

Après avoir effectué la synthèse totale du méthyl-1'-cyclopentène-9.10-phénanthrène (10), par double acylation du naphthalène ([1]), et la synthèse partielle du même produit par cycloalcoylation du tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrène ([2]), *via* le céto-1'-tétrahydro-1.2.3.4-cyclopentène-9.10-phénanthrène (12), il nous a paru intéressant d'obtenir le produit 10, par une voie différente dans le but de confirmer la nature des synthèses précitées [([1]), ([2])].

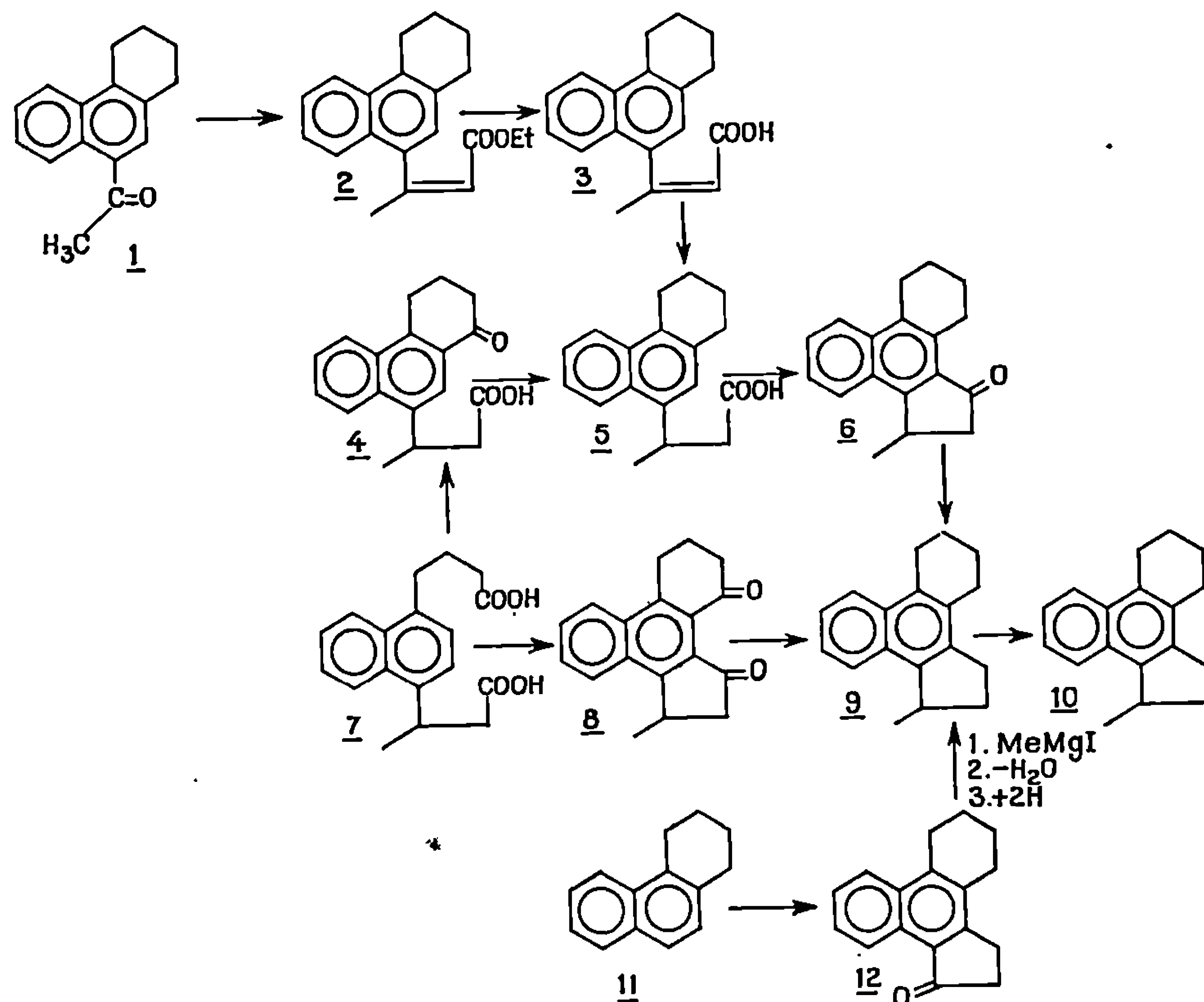
Nous avons en effet pensé que l'obtention de méthyl-1'-cyclopentène-9.10-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrène (9), à partir de l'acétyl-9-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrène (1), en passant par les composés intermédiaires tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-9-β-crotonate d'éthyle (2), l'acide tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-9-β-crotonique (3), l'acide tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-9-β-butyrique (5), et le méthyl-1'-céto-3'-tétrahydro-1.2.3.4-cyclopentène-9.10-phénanthrène (6), ajoutée aux préparations déjà mentionnées du même produit à partir de la dicétone ([1]) : dicéto-1.3'-tétrahydro - 1.2.3.4 - cyclopentène - 9.10 - phénanthrène (8), ou de la cétone cyclique ([2]) : céto - 1' - tétrahydro - 1.2.3.4 - cyclopentène-9.10 - phénanthrène (12), offrirait une confirmation intéressante de l'identité du produit 9 qui donne le 10 par déshydrogénation.

Nous avons remarqué en effet que si la monocyclisation ([3]) de l'acide dibasique (β-carboxypropyl)-1-(carboxyisopropyl-1)-4-naphtalène (7) conduisait à la fermeture du cycle hexagonal en donnant l'acide céto-1'-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-9-β-buryrique (4), l'acide 5 obtenu par réduction ([3]) de 4 devrait être identique à celui que l'on obtient à partir de 3.

L'identité de 9, obtenu dans le présent travail à partir de 6, avec le produit obtenu soit à partir de 8 soit à partir de 12 a donc été confirmée.

1. *Tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-9-β-crotonate d'éthyle* (2). — A une solution de 1 ([4]) (12 g) dans 50 ml de benzène anhydre on ajoute 4 g de zinc purifié en poudre, puis 10,1 g de bromoacétate d'éthyle, par petites quantités, pendant 2 h, en chauffant légèrement. La réaction s'amorce en ajoutant quelques cristaux d'iode bisublimé. On ajoute ensuite par petites quantités, alternativement, 1 g de zinc et 3 g de bromoacétate d'éthyle, et l'ébullition est maintenue durant 90 mn. Le mélange est ensuite

décomposé et soumis aux traitements usuels. Le produit est déshydraté directement par passage de chlorure d'hydrogène sec et chauffage au bain-marie pendant 2 h. Après extraction à l'éther, le résidu est soumis à une distillation sous vide, et on obtient 10,2 g de tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-9-β-crotonate d'éthyle 2 (Rdt 68 %), $É_6$ 135-140°.



Analyse : $C_{20}H_{22}O_3$, calculé %, C 81,70; H 7,54; trouvé %, C 81,63; H 7,39.

Spectre infrarouge : 1709 (C=O ester), 1639 (conjugaison aromatique), 877 et 760,5 cm^{-1} (γCH).

Spectre ultraviolet : λ_{max}(mμ) (ε), 325 (4 704), 297 (11995) et 232 (87 906).

2. *Acide tétrahydro*-1.2.3.4-*phénanthryl*-9-β-*crotonique* (3). — On chauffe au reflux pendant 6 h, 10 g de 2 avec une solution éthylique de soude à 10 %. Après les traitements habituels, le produit brut (7,0 g) est recristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole 60-80°, et on obtient 4,5 g (Rdt 48 %) de l'acide tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-9-β-crotonique 3 pur, F 165-167°.

Analyse : $C_{18}H_{18}O_2$, calculé %, C 81,27; H 6,82; trouvé %, C 80,96; H 6,80.

Spectre infrarouge : 1695 (C=O acide aliphatique), 1626 (conjugaison aromatique), 877 et 757,6 cm^{-1}(γCH).

Spectre ultraviolet : λ_{max} (mμ) (ε), 340 (1649), 294 (10 320) et 232 (77 459).

3. *Acide tétrahydro*-1.2.3.4-*phénanthryl*-9-β-*butyrique* (5). — 3,5 g de 3 en solution méthanolique est réduit dans un appareil d'hydrogénation de Parr en utilisant 0,8 g de PdO. On obtient 2,7 g de l'acide tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-9-β-butyrique 5 (Rdt 75 %), F 121-123° (EtOH). Ce point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec le composé obtenu par réduction de la cétone cyclique 4.

Analyse : $C_{18}H_{20}O_2$, calculé %, C 80,69; H 7,52; trouvé %, C 80,60; H 7,72.

Spectre infrarouge : 1695 (C=O acide aliphatique), 782,5 et 760,5 cm^{-1} (γCH).

Spectre ultraviolet : λ_{max} (mμ) (ε), 324 (871), 307 (1340), 288 (4857) et 234 (51017).

4. *Méthyl*-1′-*céto*-3′-*tétrahydro*-1.2.3.4-*cyclopentène*-9.10-*phénanthrène* (6). — *a. Cyclisation de* 5 *avec le* PCl_5 *et l'*$AlCl_3$: Une solution de l'acide 5 (300 mg) dans du benzène sec (10 ml) a été traité par le pentachlorure de phosphore (850 mg) et le mélange laissé à température ambiante pendant 2 h. Il est ensuite chauffé à 40-50° jusqu'à obtention d'une solution limpide. On élimine sous vide le solvant et l'excès de $POCl_3$; le mélange réactionnel refroidi est traité par le chlorure d'aluminium (600 mg) dans le benzène sec (10 ml). On laisse revenir à la température ambiante (12 h). Une fois décomposé le mélange est traité par l'éther selon la façon habituelle; le produit neutre semi-solide obtenu (260 mg) (Rdt 68 %) est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine et les éluats donnent :

(i) Éther de pétrole 60-80°	50 mg (semi-solide)
(ii) Éther de pétrole-benzène (3 : 1)	120 mg (semi-solide)
(iii) Benzène	60 mg (liquide, huileux)
TOTAL	230 mg

Les deux premières fractions ont été mélangées et recristallisées dans l'éthanol. Elles donnent le méthyl-1′-céto-3′-tétrahydro-1.2.3.4-cyclopentène-9.10-phénanthrène (6), à l'état pur, F 103-105°.

Analyse : $C_{18}H_{18}O$, calculé %, C 86,47; H 7,26; trouvé %, C 86,95; H 7,40.

Spectre infrarouge : 1694 cm^{-1} (carbonyle cétone), 834,7, 784,3 et 762,2 cm^{-1} (γCH).

Spectre ultraviolet : λ_{max} (mμ) (ε), 338 (10 750), 300 (8 700), 290 (8 050), 254 (54 850), 250 (52 300) et 220 (76 400).

b. Cyclisation de 5 *avec le* PCl_5 *et le* $SnCl_4$: Une solution de 5 (500 mg) dans le benzène sec (15 ml) est traité par le pentachlorure de phosphore (500 mg). On abandonne l'ensemble 2 h à température ordinaire, puis on chauffe 10 mn à 40-50°. Au mélange glacé, on ajoute une solution de chlorure d'étain (1,7 ml) dans le benzène sec (10 ml). On laisse 1 h à 0°. On décompose ensuite le mélange et on le traite à l'éther; on obtient 360 mg (Rdt 77 %) de méthyl-1′-céto-3′-tétrahydro-1.2.3.4-cyclopentène-9.10-

phénanthrène (6) sous forme d'un produit semi-solide, qui est purifié par chromatographie sur alumine.

Les deux premières fractions ont été mélangées et recristallisées dans l'éthanol. Elles donnent 6 à l'état pur, F 103-105°. Le point de fusion et les spectres d'absorption sont identiques à ceux obtenus avec un échantillon obtenu par cyclisation de 6 avec le PCl_5 et l'$AlCl_3$.

5. *Méthyl-1'-cyclopentène-9.10-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrène* (9). — La cétone cyclique 6 (180 mg) a été réduite par la méthode de Clemmensen, en utilisant : zinc amalgamé (6 g), acide chlorhydrique (5 ml) et toluène (3 ml). Le mélange de réaction a été chauffé à reflux pendant 24 h et une quantité additionnelle d'acide chlorhydrique (1 ml) a été ajoutée toutes les 6 h pendant cette période de temps. Après traitement avec l'éther, le produit (9) a été obtenu, sous forme de liquide huileux (135 mg, Rdt 81 %). Le métbyl-1'-cyclopentène-9.10-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrène (9) a été purifié par chromatographie sur alumine; on obtient 95 mg dans l'éluat d'éther de pétrole 60-80°.

Analyse : $C_{18}H_{20}$, calculé %, C 91,60; H 8,64; trouvé %, C 91,42; H 8,34.

Spectre infrarouge : 754,7 cm^{-1} (γCH).

Spectre ultraviolet : λ_{max} (mμ) (ε), 328 (7 316), 324 (5 616), 236 (45 264) et 218 (25 393).

6. *Méthyl-1'-cyclopentène-9.10-phénanthrène* (10). — La déshydrogénation de 9 (80 mg) par chauffage au noir de platine (20 mg) à 290°-310° pendant 40 mn, traitement à l'éther et chromatographie sur alumine, donne le méthyl-1'-cyclopentène-9.10-phénanthrène (57 mg, 73 %), F 89-91°. Le point de fusion n'est pas abaissé par le mélange de produits antérieurs [(1), (2), (5)]. Les spectres infrarouges et ultraviolets sont aussi identiques (2).

(*) Séance du 6 avril 1970.

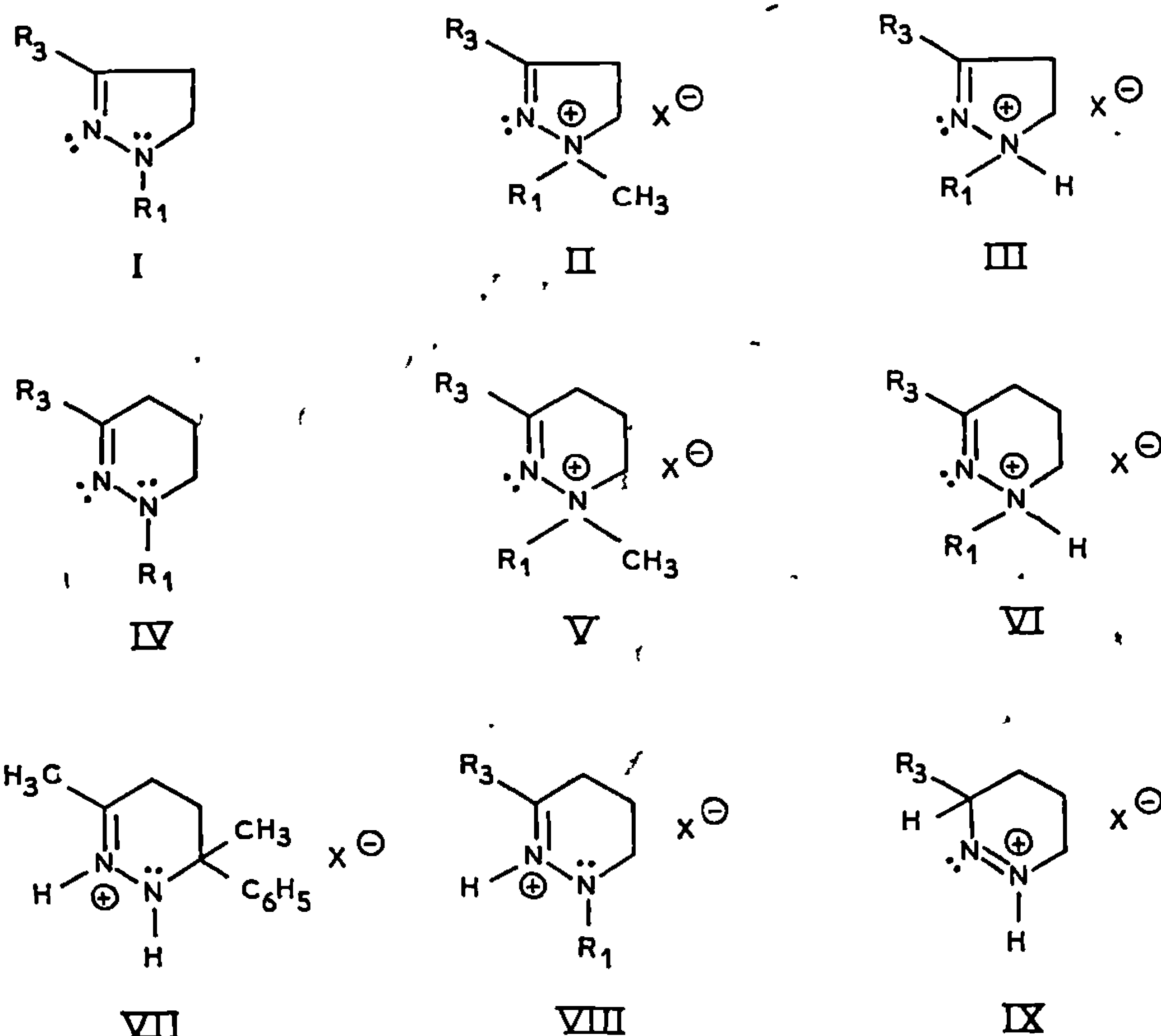
(1) A. Rahman et B. M. Vuano, *Chem. and Ind.*, 1968, p. 447.
(2) A. Rahman et B. M. Vuano, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 763.
(3) A. Rahman et B. M. Vuano, Travaux non publiés.
(4) W. E. Bachmann et Struve, *J. Org. Chem.*, 4, 1939, p. 472.
(5) A. Butenandt, H. Dannenberg et A. Rahman, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1395.

*(Laboratorio de Quimica organica,
Departamento de Quimica e Ingenieria Quimica
Universidad Nacional del sur
Bahia Blanca, Argentina.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la protonation et de la quaternarisation des tétrahydro-1.4.5.6 pyridazines.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Aubagnac, José Elguero, Robert Jacquier** et **Roger Robert**, transmise par M. Max Mousseron.

Une étude ultraviolette et R. M. N. de sels de tétrahydro-1.4.5.6 pyridazines montre que dans ces polybases hétérocycliques, l'azote le plus basique et le plus nucléophile est celui de la position 1, comme c'était le cas dans les pyrazolines-2, qui possèdent aussi l'enchaînement hydrazone.

Après avoir examiné les pyrazolines-2 et -3 [(1) à (5)], nous poursuivons l'étude du site de protonation et de quaternarisation des polybases hétérocycliques, dans la série des tétrahydro-1.4.5.6 pyridazines (IV) (6). Ces substances sont les homologues supérieurs des pyrazolines-2 (I) et en tant



qu'aza-énamines présentent, comme celles-ci, trois centres basiques : les atomes d'azote en position 1 et 2, et l'atome de carbone de la position 3 [acide conjugué (IX)].

Zelenin et Kamerdinerov [(7), (8)] ont démontré par voie chimique (dégradation alcaline en γ-diméthylaminonitrile) que la quaternarisation des méthyl-1 tétrahydro-1.4.5.6 pyridazines (IV *c*) intervient sur l'atome

d'azote en position 1, pour conduire au sel quaternaire de structure (V). Les iodures de pyrazolinium-2 de même structure (II *c*), présentent aussi le réarrangement aminonitrilique quand on les traite par une base forte ([9]).

En ce qui concerne la protonation, Overberger et Kesslin ([10]) attribuent au chlorhydrate de diméthyl-3.6 phényl-6 tétrahydro-1.4.5.6 pyridazine la structure (VII) en se basant sur la présence dans son spectre infrarouge de deux bandes à 4,0 et 5,0 μ attribuées au groupement $>C=N^{+}-H$. Nous avons déjà signalé le caractère aléatoire de ce critère spectral ([11]).

Nous avons étudié comparativement la réactivité vis-à-vis des acides protoniques et de l'iodure de méthyle de deux pyrazolines-2, la phényl-3 (I *a*) [préparée suivant le mode opératoire de Kost et Ershov ([12])] et la méthyl-1 phényl-3 (I *b*) [préparée selon le mode opératoire de Hinman, Ellefson et Campbell ([13])] et des deux tétrahydro-1.4.5.6 pyridazines correspondantes (IV *a*) et (IV *b*) ([6]). En effet nous avons montré ([2]) que la protonation et la quaternarisation des pyrazolines-2 (I) ont lieu sur l'atome d'azote en position 1 : formation respectivement des cations (III) et (II).

Dans le cas des pyrazolines-2 (I *a*) et (I *b*) les sels obtenus figurent dans le tableau I (tous les produits décrits dans la présente publication donnent des analyses correctes).

TABLEAU I.

Sels provenant des pyrazolines (I a) *et* (I b).

N°.	R_1.	R_3.	X.	F(°C).	Litt. : F (°C).
(III *a*)......	H	C_6H_5	Cl	230	218-219 ([12])
(III *b*)......	CH_3	C_6H_5	ClO_4	160	–
(II *b*).......	CH_3	C_6H_5	I	221	221 ([14])

A partir des tétrahydropyridazines (IV *a*) et (IV *b*) on obtient : en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec, les chlorhydrates, respectivement (X), F 160° et (XI), F 80-82°; par traitement par une solution éthérée équimoléculaire d'iodure de méthyle, la première donne un iodohydrate du dérivé N-méthylé (XII), F 108-110° et la seconde un iodométhylate, F 164°, qui, d'après les résultats de Zelenin et Kamerdinerov [([7]), ([8])] doit avoir la structure (V *b*). Les sels (XI) et (XII) ne diffèrent que par la nature de l'anion, respectivement chlorure et iodure.

Le tableau II contient les spectres ultraviolets de l'ensemble des produits [nous n'avons pas retenu le sommet vers 220 mm (ε 0,8.10⁴) présent dans tous les cas]. Le fait que tous les sels aient des spectres pratiquement identiques signifie que la protonation et la quaternarisation apportent des modifications identiques à la distribution électronique tant des pyrazolines-2 que des tétrahydro-1.4.5.6 pyridazines : dans les deux cas, le site le plus basique et le plus nucléophile est l'atome de la position 1. La structure du sel quaternaire est bien (V *b*) et celle des cations (X) et (XI), respectivement (VI *a*) et (VI *b*). Ceci n'exclut pas la présence en solution

TABLEAU II.

Spectres ultraviolets des pyrazolines-2, des tétrahydropyridazines et de leurs sels.

Composé.	$\lambda_{max}^{EtOH\ 95}$ (nm) (ε_{max}).	Composé.	$\lambda_{max}^{EtOH\ 95}$ (nm) (ε_{max}).
(I *a*)	283 (0,81.10^4)	(IV *a*)	280 (1,14.10^4)
(I *b*)	297 (0,87.10^4)	(IV *b*)	295 (0,89.10^4)
(III *a*)	248 (1,18.10^4) (*)	(X)	242 (0,86.10^4) (*)
(III *b*) (**)	248 (0,92.10^4) (*)	(XI) (***)	248 (1,05.10^4) (*)
(II *b*)	247 (1,24.10^4)	(V *b*)	246 (1,20.10^4)

(*) Le solvant contient 10 % d'acide chlorhydrique *d* = 1,19; cette addition d'acide est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la forme protonée.

(**) ou (II *a*).

(***) ou (XII).

TABLEAU III.

Spectres R. M. N. des pyrazolines-2, des tétrahydropyridazines et de leurs sels.

Composé.	Solvant.	Position. 1.	3.	4.	5.	6.
(I *a*)	(*)	5,85 (é)	7,1 –7,35; 7,5 –7,7	2,75	3,28	–
(I *b*)	(*)	2,94	7,25–7,4; 7,6–7,75	3,07	3,14	–
(II *b*)	(**)	3,58	7,5 –7,7; 7,85–8,0	3,98	4,28	.
(III *a*)	(**)	–	7,35–8,0	3,75	4,15	–
(III *b*)	(**)	3,23	7,15–7,55; 7,65–7,9	3,59	3,87	–
(IV *a*)	(*)	5,5 (t, é)	7,2 –7,3; 7,5 –7,7	2,50	2,00	3,05
(IV *b*)	(*)	2,90	7,1 –7,3; 7,5 –7,7	2,40	2,00	2,75
(V *b*)	(**)	3,53	7,3 –7,6; 7,7 –7,9	3,08	2,50	3,87
(VI *a*)	(**)	–	7,5 –8,0	3,28	2,43	3,73
(VI *b*)	(**)	3,42	7,4 –8,0	3,10	2,47	3,60

(*) $CDCl_3$.

(**) $CF_3—CO_2H$.

de faibles quantités des autres acides conjugués, en particulier (VIII) [*voir* pour les pyrazolines-2 ([5])].

Enfin, dans le tableau III figurent les spectres R. M. N. des bases dans le deutériochloroforme et des sels dans l'acide trifluoroacétique (spectres effectués sur « Varian » T-60, déplacements chimiques en δ). Les résultats obtenus confirment la structure des sels quaternaires (II *b*) et (V *b*)

(un signal unique pour les six protons des N-méthyles) et démontrent l'absence de C-protonation [du type (IX)]. La différenciation des acides conjugués (VI) et (VIII) n'est pas immédiate en R. M. N., néanmoins la comparaison des déplacements chimiques avec ceux des iodométhylates indique une prédominance du premier.

(*) Séance du 20 mai 1970.

(1) J. L. Aubagnac, J. Elguero et R. Jacquier, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1171.
(2) J. Elguero et R. Jacquier, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1175.
(3) P. Bouchet J. Elguero et R. Jacquier, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 6409.
(4) J.-L. Aubagnac, J. Elguero, R. Jacquier et D. Tizane, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3709.
(5) J. Elguero, E. Gonzalez et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2054.
(6) J. L. Aubagnac, J. Elguero, R. Jacquier et R. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).
(7) K. N. Zelenin et V. G. Kamerdinerov, *J. org. Chem.* (U. R. S. S.), 1965, p. 1935.
(8) K. N. Zelenin et V. G. Kamerdinerov, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Teknol.*, 12, 1969, p. 911; *Chem. Abstr.*, 72, 1970, p. 12670.
(9) B. V. Ioffe et K. N. Zelenin, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 481.
(10) C. G. Overberger et G. Kesslin, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 3898.
(11) J. Elguero, R. Gil et R. Jacquier, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 1967, p. 383.
(12) A. N. Kost et V. V. Ershov, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 27, 1957, p. 1155.
(13) R. L. Hinman, R. D. Ellefson et R. D. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960 p. 3988.
(14) J.-L. Aubagnac, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 3516.

(Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. :
Laboratoire de Synthèse
et d'Étude physicochimique
d'hétérocycles azotés,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-*Montpellier,*
Hérault.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés d'échange d'ions du phosphate de titane amorphe. Équilibres d'échange avec les cations alcalins.* Note (*) de MM. **Daniel Dubos** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

On étudie l'équilibre d'échange d'ions du phosphate de titane amorphe sous forme hydrogène avec les cations alcalins dans des solutions de concentration totale 0,1 N; on montre que l'ordre de sélectivité croissante correspond à l'ordre des rayons ioniques hydratés décroissants; on étudie la variation du coefficient de sélectivité en fonction de la quantité de cation fixée, et on met en évidence le renversement de la sélectivité; on donne les valeurs de la constante d'équilibre thermodynamique.

De nombreuses études ont été consacrées, ces dernières années, aux échangeurs cationiques minéraux, et, en particulier, au phosphate de zirconium; comme ce dernier, le phosphate de titane possède d'intéressantes propriétés d'échange, en particulier une grande sélectivité pour le rubidium et le césium dans des milieux acides.

Nous avons voulu étudier en détail le comportement de cet échangeur minéral vis-à-vis d'un certain nombre de cations. Nous donnons dans ce qui suit, les résultats relatifs à l'échange des cations alcalins dans des solutions de concentration 0,1 N et dans tout le domaine de l'échange; cette étude permet de calculer les constantes thermodynamiques de l'échange.

On a étudié les systèmes H^+/Li^+, H^+/Na^+, H^+/K^+, H^+/Rb^+ et H^+/Cs^+; on met en contact un poids connu de phosphate de titane sous forme hydrogène (0,500 g), avec des quantités variables de solution de concentration totale 0,1 N de nitrate alcalin et d'acide nitrique; après au moins 24 h de contact, on sépare l'échangeur de la solution par centrifugation et on dose la quantité de cations restant en solution. Des expériences préliminaires ont montré que l'échange était total au bout de 24 h et n'était pas modifié par de petites variations de température; on a donc travaillé à la température du laboratoire. Le césium, le rubidium et le sodium ont été dosés en utilisant les indicateurs radioactifs ^{137}Cs, ^{86}Rb et ^{22}Na.

Le potassium a été dosé, soit en utilisant l'isotope ^{42}K, soit par spectrophotométrie de flamme par absorption atomique; le lithium a également été dosé par cette dernière méthode.

La capacité de l'échangeur a été mesurée par saturation avec les solutions utilisées et comparée aux valeurs indiquées par les courbes de titrage.

On obtient ainsi une valeur de 1,75 méquiv par gramme d'échangeur sec sous forme hydrogène.

L'hydrolyse de l'échangeur et la quantité d'ions phosphate solubilisée dans la solution restent négligeables au pH des solutions utilisées.

Les isothermes d'échange sont représentées sur la figure 1 qui donne la fraction équivalente dans l'échangeur $X_E = q/q_0$ (q, capacité à l'équilibre; q_0, capacité totale) en fonction de la fraction équivalente dans la solution $X_S = C/C_0$ (C, concentration à l'équilibre du cation qui se fixe; C_0, sa concentration initiale).

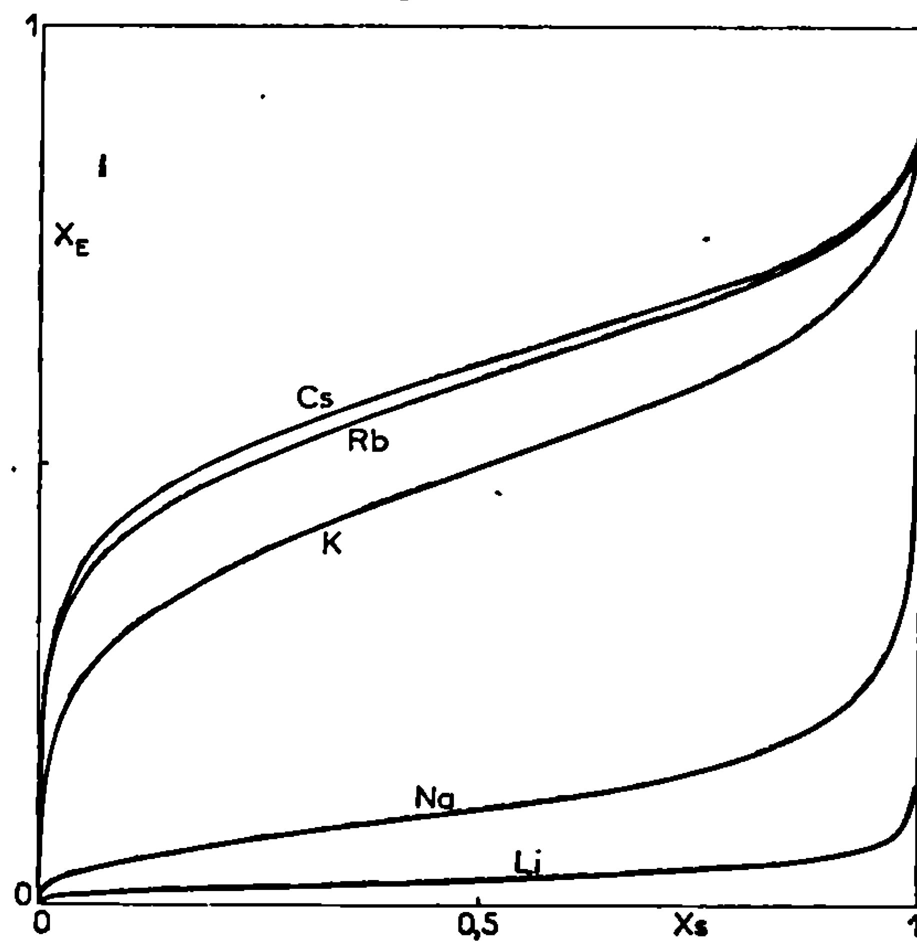


Fig. 1.

Pour l'échange $E^-H^+ + Me^+ \rightleftharpoons E^-Me^+ + H^+$, on peut calculer le coefficient de sélectivité :

$$K^{H}_{Me} = \frac{[\overline{Me^+}][H^+]}{[\overline{H^+}][Me^+]} = \frac{X_E}{1 - X_E} \frac{1 - X_S}{X_S},$$

$[\overline{Me^+}]$ et $[\overline{H^+}]$, concentrations de Me^+ et H^+ dans l'échangeur;
$[Me^+]$ et $[H^+]$, concentrations de Me^+ et H^+ dans la solution.

La variation de cette quantité en fonction du rapport X_E des concentrations des cations dans l'échangeur traduit la sélectivité de l'échange dans les solutions considérées; la figure 2 montre la variation de $\text{Log}\, K^{H}_{Me}$ en fonction de X_E. En introduisant les coefficients d'activité de la phase liquide, on définit également un coefficient de sélectivité corrigé, K'^{H}_{Me} qui représente uniquement l'affinité de la phase solide [1] pour les cations en présence :

$$K'^{H}_{Me} = \frac{[\overline{Me^+}][H^+]}{[\overline{H^+}][Me^+]} \frac{\gamma_H}{\gamma_{Me}} = \frac{X_E}{1 - X_E} \frac{\gamma_H}{\gamma_{Me}}.$$

L'introduction de coefficients d'activité dans la phase solide permet de définir une constante d'équilibre thermodynamique :

$$K = \frac{[\overline{Me^+}][H^+]}{[\overline{H^+}][Me^+]} \frac{\gamma_{\overline{Me}}\,\gamma_H}{\gamma_{\overline{H}}\,\gamma_{Me}}.$$

On montre (1) que, par application de l'équation de Gibbs-Duhem, à concentration suffisamment faible pour négliger l'absorption des anions

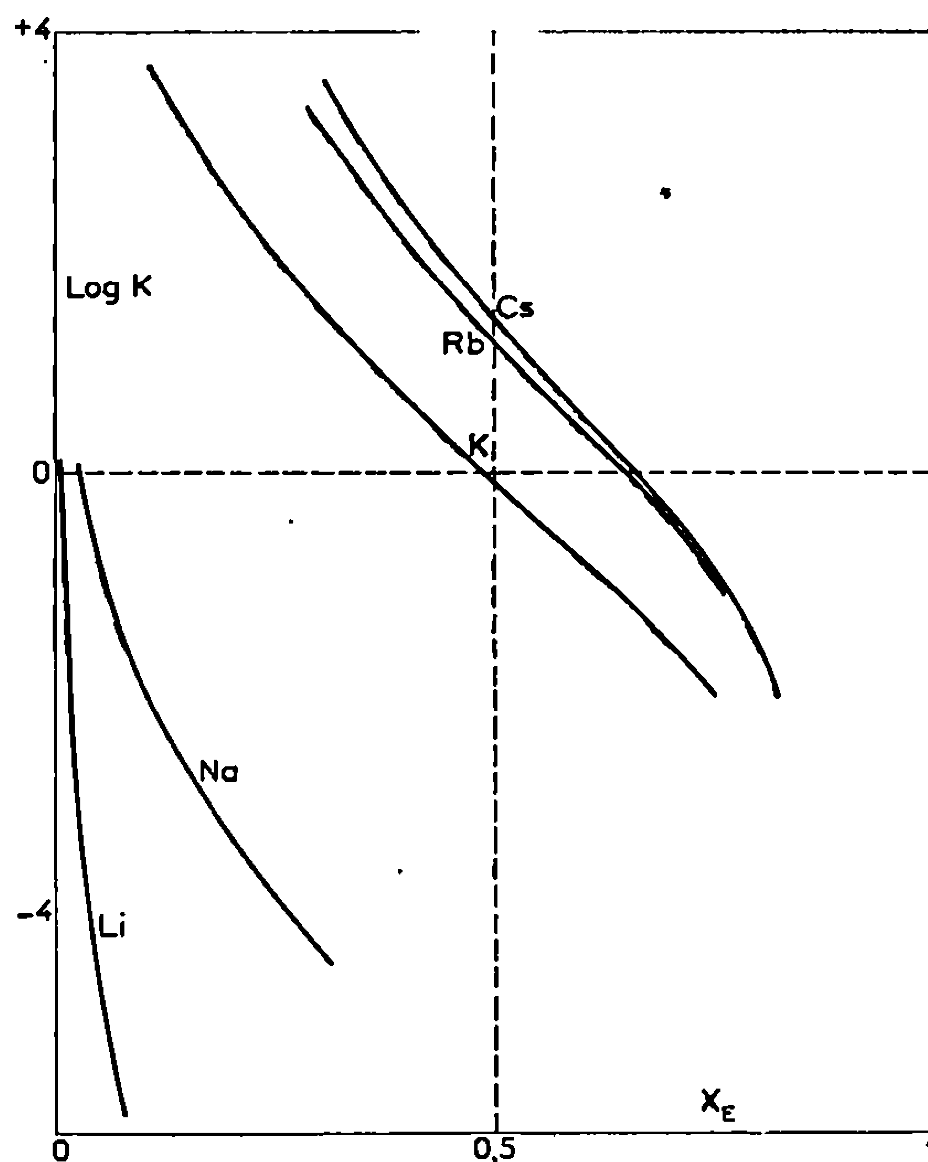


Fig. 2.

et considérer comme égal à 1 le coefficient d'activité du solvant :

$$\operatorname{Log} K = \int_0^1 \operatorname{Log} K'^{H}_{Me}\, dX_E.$$

On peut alors, en représentant l'isotherme au moyen de l'équation de Rothmund et Kornfeld (2), donner une expression analytique de K'^{H}_{Me}.

On montre ainsi que

$$K = [K'^{H}_{Me}]_{X_E = 0,5}.$$

Le tableau rassemble les valeurs de la constante thermodynamique de l'échange.

On constate l'existence d'isothermes sigmoïdales avec, dans le cas de l'échange Cs^+, Rb^+ et K^+, une très grande sélectivité pour le cation alcalin

en milieu acide, tandis que l'affinité pour l'ion hydrogène devient prépondérante quand la proportion de cations alcalins fixée devient grande; on voit, d'autre part, que le lithium est pratiquement exclu par l'échangeur. Les résultats de cette étude peuvent être rapprochés des résultats obtenus pour le phosphate de zirconium [(3), (4)] et pour certaines zéolithes (5), qui présentent une variation similaire, et en particulier, un renversement de la sélectivité.

On peut penser que le phosphate de titane amorphe présente une structure assez rigide analogue à celle observée par Clearfield (6) pour le phosphate de zirconium cristallisé, mais suffisamment ouverte pour que l'échange se produise avec les cations hydratés; à mesure que l'échange progresse, l'arrangement dans la structure des ions les plus gros est de plus en plus difficile, jusqu'à provoquer un renversement de sélectivité; si celui-ci n'intervient pour le césium, le rubidium et le potassium que pour X_E assez fort, on l'observe très tôt pour le sodium; pour le lithium qui, hydraté, est de beaucoup le plus volumineux, l'échangeur exerce pratiquement un effet de tamis.

La forte diminution de sélectivité qui se produit en passant du potassium au sodium, puis au lithium, correspond à la variation des rayons ioniques hydratés r_h (*voir* tableau).

TABLEAU.

Cation.	K.	ln K.	r_h (Å).
Li	~	—11,60	10,0
Na	4.10^{-3}	— 5,58	7,9
K	1,02	+ 0,02	5,3
Rb	4,06	+ 1,40	5,09
Cs	4,58	+ 1,52	5,05

(*) Séance du 25 mai 1970.

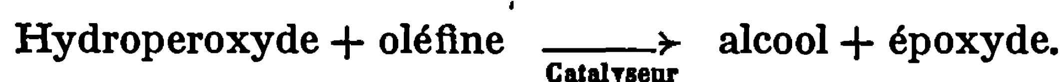
(1) REICHENBERG dans *Ion Exchange*, Marinsky Éd., p. 228 et suiv.
(2) ROTHMUND et KORNFELD, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 103, 1918, p. 129 et 108, 1919, p. 215.
(3) AMPHLETT et coll., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 297.
(4) HARKIN et coll., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 305.
(5) BARRER et FALCONER, *Proc. Roy. Soc.*, 236 A, 1956, p. 227.
(6) CLEARFIELD et STYNES, *J. of Col. and Interfacial Science*, 28, n° 2, octobre 1968.

(*Département des Radioéléments, C. E. N.,
91-Saclay, Gif-sur-Yvette, Essonne
et Laboratoire
de Chimie nucléaire appliquée,
École Centrale
des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92-Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de l'époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de cyclohexényle.* Note (*) de MM. **Irénée Seree de Roch** et **Lucien Sajus** [1], présentée par M. Paul Laffitte.

L'oxydation du cyclohexène en présence de molybdène conduit à la formation d'époxycyclohexane, de cyclohexénol, d'époxycyclohexanol et de cyclohexénone. Or en présence de molybdène, introduit dans le milieu réactionnel sous forme de paramolybdate de pipéridine, l'hydroperoxyde de cyclohexényle époxyde le cyclohexène et le cyclohexénol. Ce dernier fournit principalement la forme *cis*. La réaction de réarrangement de l'hydroperoxyde en époxyalcool paraît négligeable. La répartition en divers produits dans l'époxydation du cyclohexène, s'explique en fonction de ces résultats.

La réactivité des hydroperoxydes est fortement influencée par la présence de quantités catalytiques de composés organométalliques appartenant à des éléments de transition. Le cobalt, le fer, le vanadium, par exemple, catalysent la décomposition des hydroperoxydes. Le molybdène, le tungstène [2] et le vanadium sous certaines formes [3] permettent de promouvoir l'époxydation des oléfines par les hydroperoxydes. L'époxydation réalisée en phase liquide homogène, est symbolisée par l'équation



Or antérieurement, par l'étude du comportement des hydroperoxydes α insaturés, sous l'action de catalyseurs constitués par des éléments de transition, certains auteurs [4] avaient conclu à la formation d'époxyalcools par réarrangement de l'hydroperoxyde :



Dans l'application de ces réactions à l'obtention d'époxyalcools il est important de savoir s'il s'agit réellement d'un réarrangement intramoléculaire de l'hydroperoxyde ou d'une action intermoléculaire. Pour élucider ce point nous avons étudié, en présence de molybdène, d'une part le comportement de l'hydroperoxyde de cyclohexényle en solution dans divers solvants dont plusieurs choisis parmi les dérivés d'oxydation du cyclohexène et d'autre part l'oxydation du cyclohexène.

Le molybdène est mis en solution sous forme de paramolybdate de pipéridine $Mo_7O_{24}(C_5H_{12}N_6)$ (P. M. P.), préparé selon la méthode de M. J. Weill [5].

1. Décomposition de l'hydroperoxyde. — L'hydroperoxyde est obtenu par autoxydation du cyclohexène à 65°C ([6]). Après élimination du cyclohexène, en excès et distillation sous vide on obtient un produit d'une pureté molaire de 92 %.

a. Produits obtenus. — La décomposition est effectuée soit dans les solvants inertes, non oléfiniques : benzène, cyclohexane, cyclohexanol, tert-butanol, soit dans des solvants dérivés du cyclohexène : cyclohexène, cyclohexène-2 ol-1, cyclohexène-2 one-1.

Les conditions sont identiques dans tous les cas :

$$T = 70°C; \quad [RO_2H] = 1,32 \text{ mol.l}^{-1}; \quad [\text{P. M. P.}] = 1,25.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}.$$

% décomposé, 90 % sauf dans la cyclohexanone où la décomposition n'est que de 30 %.

Selon les solvants utilisés on obtient pour les époxydes (E) [E-cyclohexane, E-cyclohexanols *cis* et *trans*, E-cyclohexanone] la répartition et les rendements suivants :

Tableau I.

Solvant.	Rendement global (%).	E-cyclohexane (%).	E-cyclohexanols (%).	$\frac{\text{E-}cis}{\text{E-}trans}$.	E-cyclohexanone. (%).
Benzène ou solvants saturés..........	60-75	–	60-75	~1,7	–
Cyclohexène.......	>97	~90	~ 7	>20	Traces
Cyclohexénol......	>87	–	87	>20	1
Cyclohexénone.....	<15	–	~10	–	5

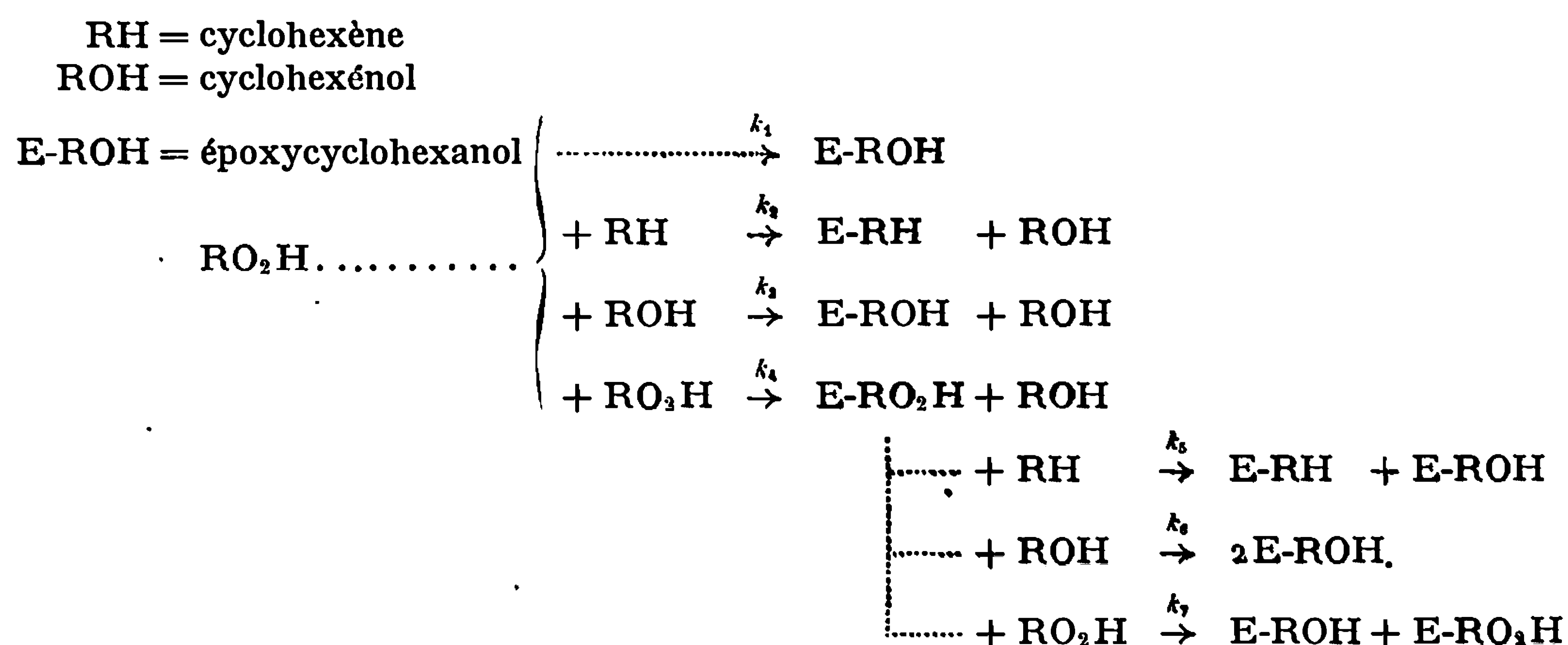
La décomposition non catalytique de RO_2H, négligeable dans le cas de l'utilisation de cyclohexène ou cyclohexénol comme solvants, pour lesquels les temps de réaction sont faibles, ne peut être négligée avec les autres solvants; ce mode de décomposition se traduit par la formation de cyclohexènone et une diminution de rendements globaux en (E).

b. Étude cinétique de la décomposition de RO_2H. — Une analyse cinétique de la décomposition de RO_2H dans le cyclohexène a été réalisée dans les conditions suivantes :

$$60 \leq T°C \leq 70°C; \quad 0,200 \leq [RO_2H] \leq 1,30 \text{ mol.l}^{-1};$$
$$1,210^{-6} \leq \text{P. M. P.} \leq 2.10^{-5} \text{ mol.l.}$$

Dans le domaine, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en RO_2H, en oléfine et en catalyseur. Les éthers, les alcools et d'une manière générale les réactifs basiques ont un effet défavorable sur la vitesse d'époxydation qui est, par exemple, presque nulle dans le diméthylformamide.

L'ensemble des résultats dans les divers solvants s'explique par le schéma formel suivant :



Compte tenu de la répartition des produits dans les divers cas de décomposition de l'hydroperoxyde (tableau I) dans l'oxydation du cyclohexène en présence de P. M. P. (tableau II), *la vitesse de réarrangement k_1, paraît négligeable.* L'époxydation en concurrence du cyclohexène et du cyclohexénol par l'hydroperoxyde de tert-butyle conduit à $k_3/k_2 \sim 1,2$. D'autre part à 70°C pour [P. M. P.] $= 1,25.10^{-5}$ mol.l^{-1}, $k_2 = 2,5.10^{-3}$ mol.l^{-1}.

La résolution sur calculatrice du système différentiel issu du schéma proposé permet une simulation satisfaisante des faits observés en négligeant k_1 et k_7 et en admettant

$$k_2 = k_5 = k_6; \qquad k_3 = k_4 = 1,2 k_2.$$

2. Oxydation du cyclohexène, par l'oxygène moléculaire, en présence de P. M. P. — En absence de P. M. P. le produit primaire de l'oxydation du cyclohexène est l'hydroperoxyde, la réaction jumelle d'époxydation par les radicaux peroxydiques ayant une importance limitée ([7]). Les résultats sont différents en présence de P. M. P. : tout se passe alors comme si le produit primaire de l'oxydation RO_2H époxydait catalytiquement les espèces insaturées du milieu réactionnel. D'après

Tableau II.

T = 70°C. Pression partielle en oxygène : 750 mm de mercure.
RH = 0,49 mol; [A. D. B. N.] = 0,067 mol.l^{-1}; [P. M. P.] = $1,1.10^{-4}$ mol.l^{-1}.

Oxygène absorbé.	RO_2H.	E-cyclohexane.	E-cyclohexenol.	E-cyclohexanone.	E-cyclohexanol.
2,34	0,087	2,05	2,01	0,02	–
4,55	0,039	3,70	3,30	–	–
7,01	0,062	5,85	4,65	0,67	0,20
8,40	0,050	7,16	4,87	1,65	0,420

Toutes les quantités sont données en 10^{-2} mol. (Le cyclohexanediol et l'eau n'ont pas été dosés.)

le tableau II on constate que la concentration en RO_2H est faible quel que soit le taux de conversion. Dans la période initiale il apparaît sensiblement une mole de cyclohexénol pour une mole d'époxyde. A mesure que le taux de transformation croît, on assiste à l'époxydation concurrente du cyclohexène et du cyclohexénol et à l'oxydation compétitive du cyclohexène et du cyclohexénol. La cyclohexénone provient essentiellement de l'autoxydation du cyclohexénol [8].

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Lapeyronnie.

(2) M. N. Sheng et J. C. Zajacek, *Int. Symp. Oxydation*, San Franscico, 2, 1967, p. 243.

(3) E. S. Gould, R. R. Hiatt et K. C. Irwin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, p. 4573.

(4) K. Allison, P. Johnson, B. Foster et M. B. Sparke, *Ind. Eng. Chem.*, 1966, p. 166.

(5) M. J. Weill, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1136.

(6) G. Clément et J. C. Balaceanu, *Ve Congrès mondial du Pétrole*, Section IV, papier 12, 1959.

(7) I. Seree de Roch et J. C. Balaceanu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1393.

(8) C. Parlant, I. Seree de Roch et J. C. Balaceanu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3161.

(Institut Français du Pétrole,
Division Recherches chimiques de base,
1, avenue du Bois-Préau,
92-Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Dispositif d'étude et d'utilisation d'un arc court de forte puissance sous pression d'argon.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Traverse, Roger Aumont** et **André Chanconie**, présentée par M. Georges Chaudron.

En vue d'études physicochimiques à haute température et sous haute pression, on a expérimenté un arc électrique à courant continu fonctionnant dans une enceinte dont on décrit les caractéristiques essentielles et pouvant servir de source pour un four à image sous pression.

Il existe un très grand nombre de recherches [(1) à (9)] sur les arcs courts sous pression gazeuse. La plupart des études ont été effectuées sous des pressions de gaz rares. Elles avaient en effet pour objet la mise au point ou l'analyse de sources lumineuses de forte puissance qui d'ailleurs sont maintenant largement commercialisées. Mais ces études ont été effectuées à des pressions en général inférieures à 50 bars ou au plus égales à 100 bars.

C'est en vue de mettre au point une source de rayonnement de grande brillance sous pression que nous avons expérimenté dans l'argon un arc électrique à courant continu de longueur égale ou inférieure à 10 mm, et nous avons étendu le domaine d'étude jusqu'à des pressions de 200 bars et des puissances de 12 kW.

Dans ces conditions nous sommes parvenus à obtenir un fonctionnement stable de l'arc permettant une étude convenable de ses caractéristiques et son utilisation comme source de rayonnement dans un four à image sous pression. L'appareil réalisé apparaît sur la photo 1 et sur le schéma 2. Il est prévu à la fois pour l'étude de l'arc et pour l'implantation d'un four à image interne. Il comprend essentiellement une capacité cylindrique (1) de diamètre intérieur 200 mm, de hauteur libre intérieure 300 mm, fermée par deux flasques. Le flasque supérieur (2) est muni d'un passage isolé où coulisse l'électrode qui est l'anode (6). Il existe deux types de flasques inférieurs (3) : dans le premier cas il est identique au flasque supérieur, dans le passage central coulisse l'électrode qui est la cathode (7); dans le deuxième cas, l'électrode inférieure est montée sur trépied, laissant libre la partie centrale du flasque. A mi-hauteur de la chambre sont ménagées deux ouvertures, l'une (4) est équipée d'une fenêtre de visée en quartz fondu. L'autre (5) est obturée par un bouchon et permet une possibilité de passage.

La paroi cylindrique, les deux flasques et les électrodes sont refroidies par circulation d'eau. La chemise extérieure permet le refroidissement de la capacité cylindrique et soutient également l'ensemble par un appui au niveau des manchons latéraux. L'appareil fonctionne normalement à la verticale.

Dans le cas de l'électrode inférieure montée sur trépied, seule l'électrode supérieure se déplace. Dans l'autre cas les deux électrodes sont mobiles. Leur déplacement simultané est assuré par une pompe hydraulique manuelle sur des vérins de commande et permet, à toute pression, aussi bien l'amorçage de l'arc par mise en contact des électrodes, que le déplacement lent ou rapide ou le maintien à distance voulue de ces dernières. Un des vérins pousse l'autre; la surface annulaire A d'un des vérins (8) étant égale

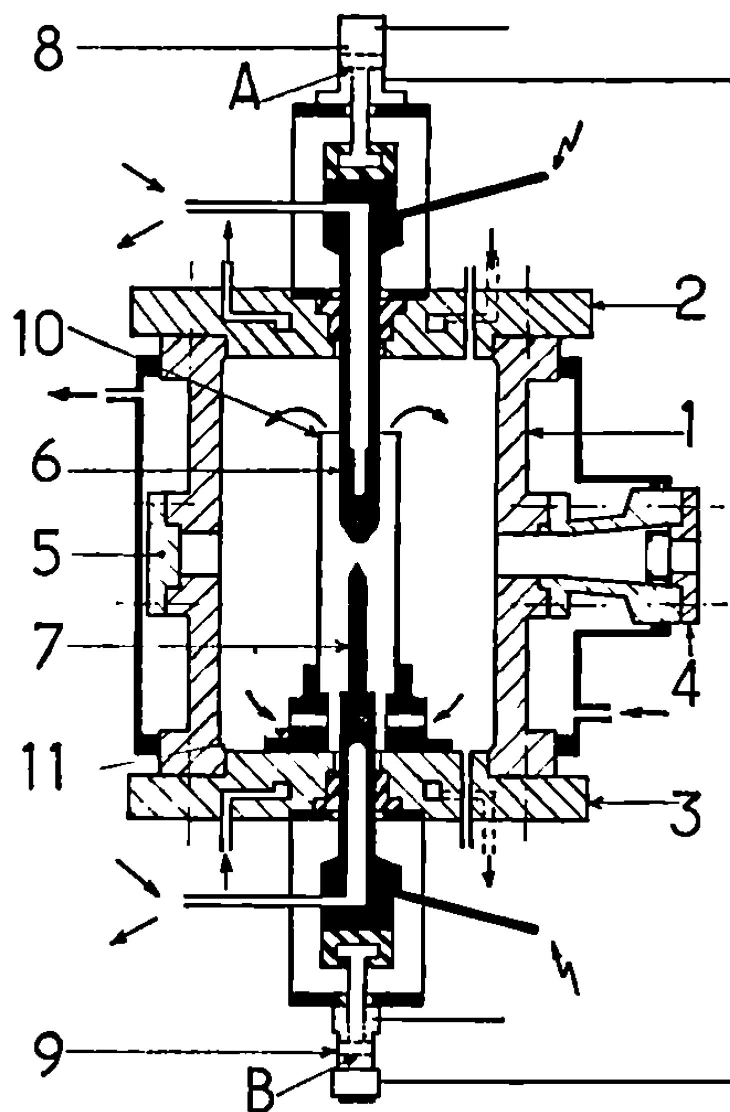


Fig. 2. — Schéma du dispositif utilisé.

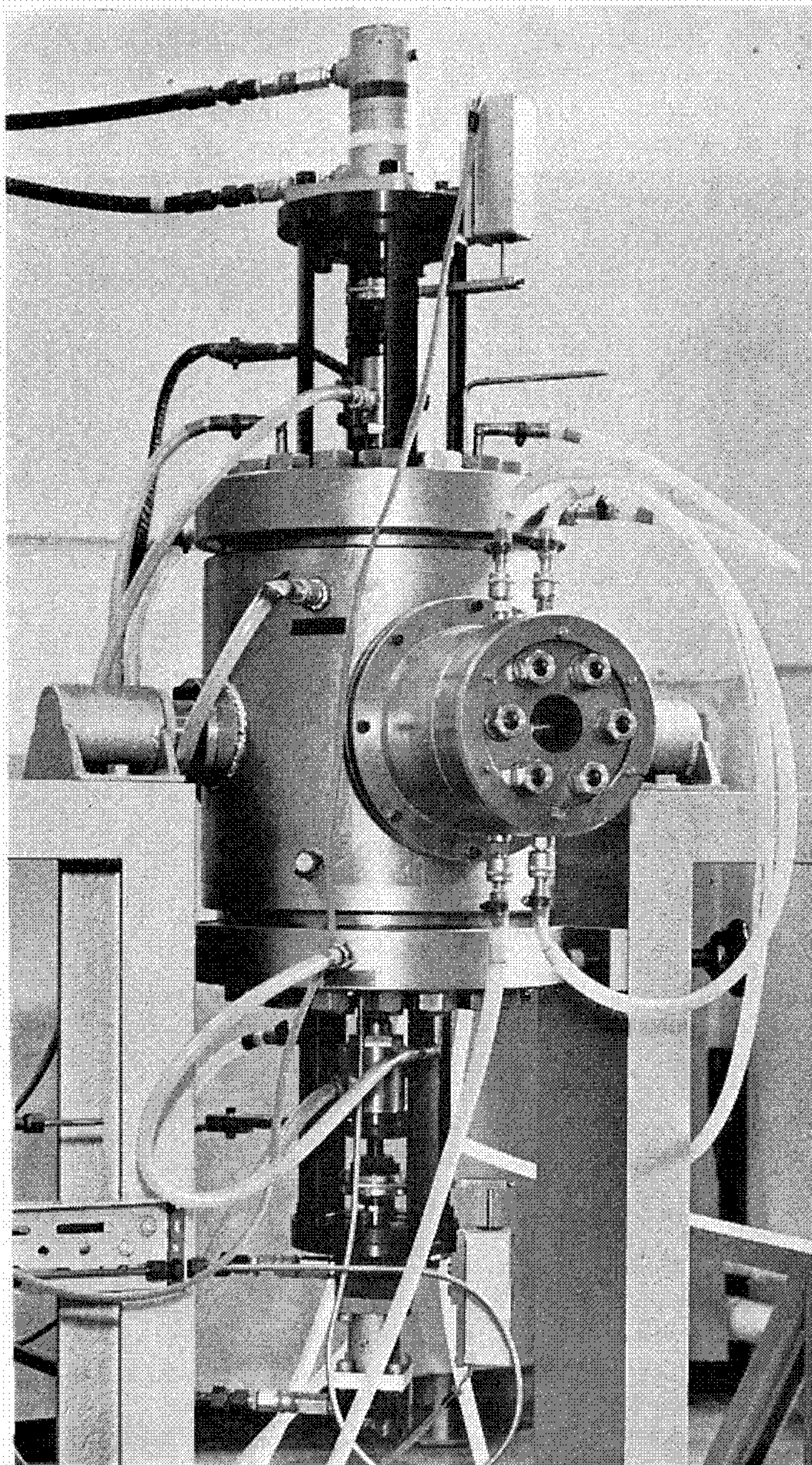
à la surface totale B de la section du piston de l'autre vérin (9) les deux électrodes se déplacent symétriquement par rapport à leur point de contact.

Le problème primordial à résoudre était la détermination des conditions de stabilité de l'arc sous pression. D'une part, nous avons été amenés à implanter autour de l'arc un dispositif convenable. La stabilité de l'arc est en effet altérée par les mouvements de convection qui deviennent extrêmement gênants lorsque la pression est élevée. Un tube (10), en quartz transparent posé sur une embase (11) percée d'orifices a été disposé autour de l'arc, ainsi que cela apparaît dans le schéma 2. Ce tube permet d'induire

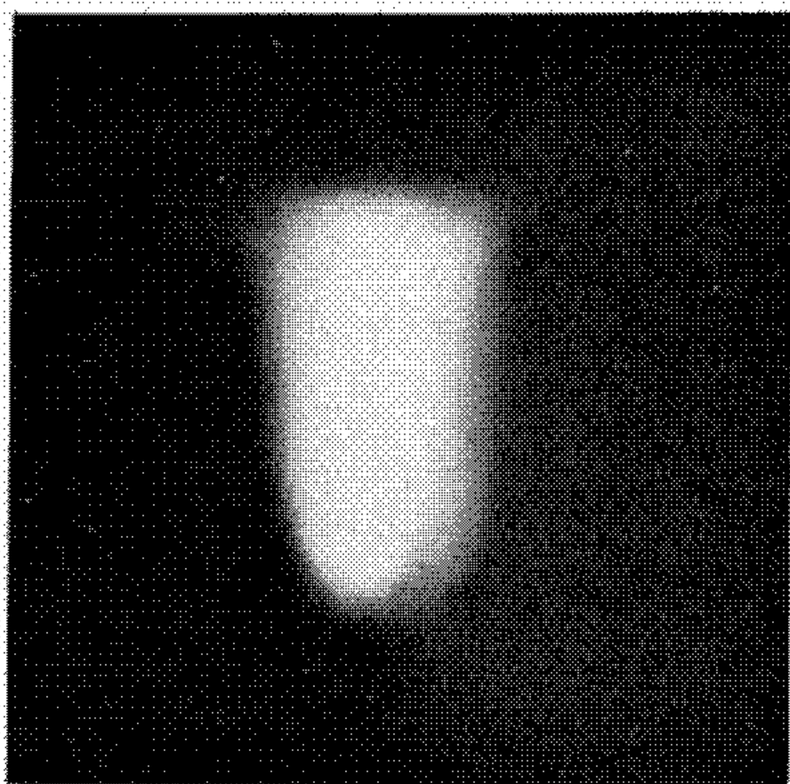
EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Photographie de la capacité sous pression.

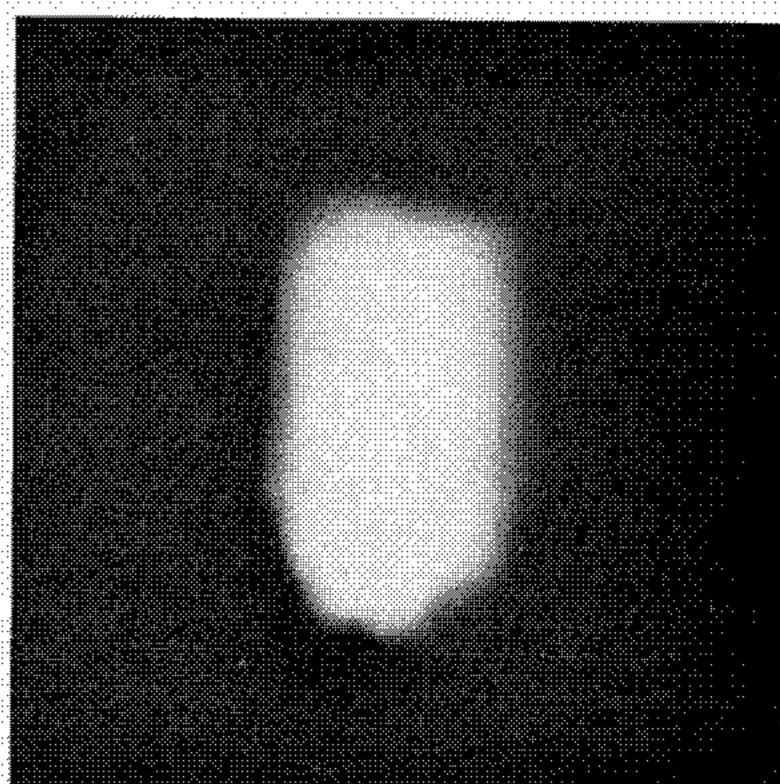
Fig. 4. — Photographie de l'arc d'écartement 10 mm pour quatre valeurs de la pression en bars à puissance constante : 9 kW.



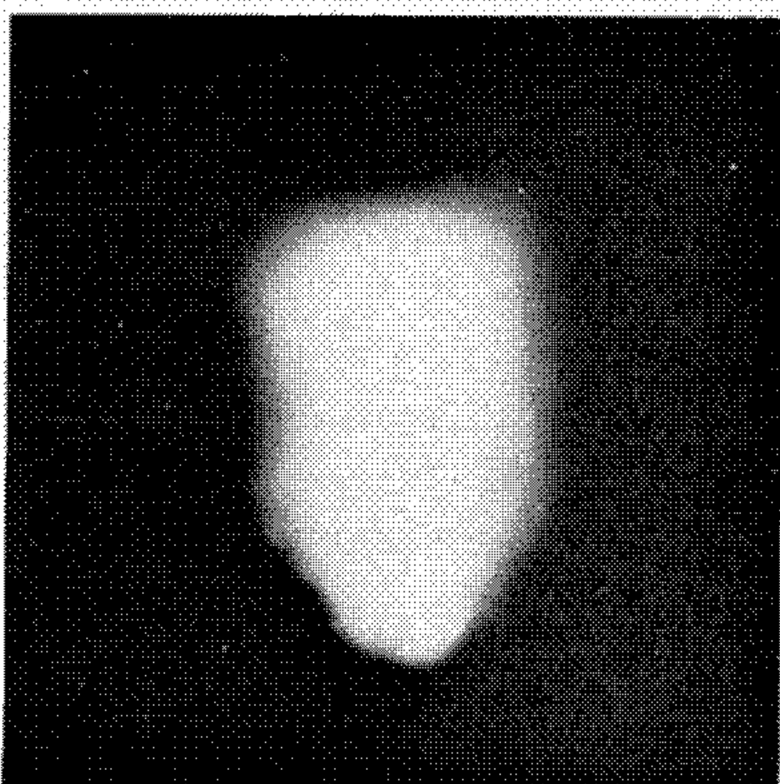
1



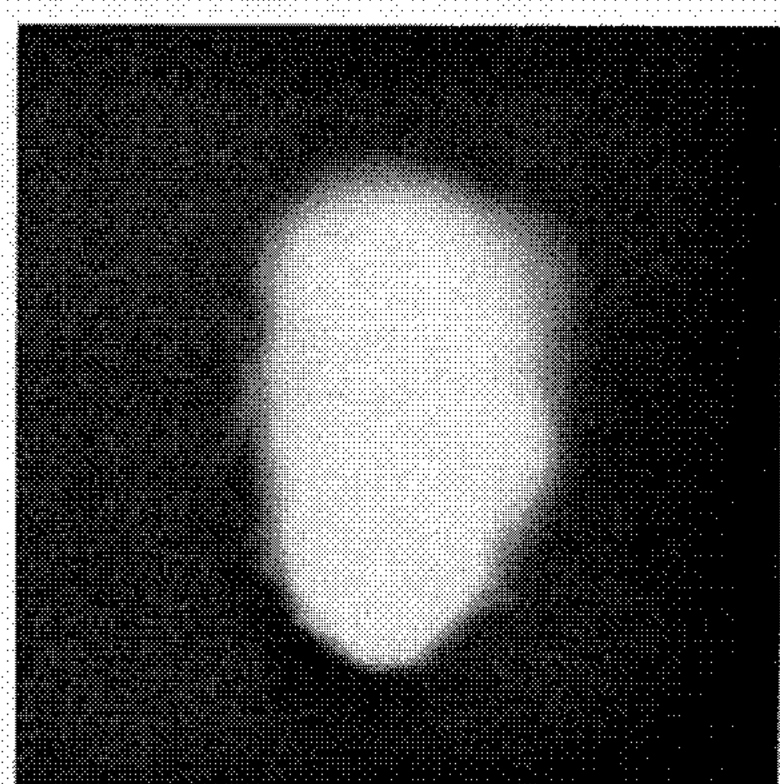
60



100



140



180

Fig. 4.

un effet de cheminée qui tend à discipliner les mouvements de convection du gaz, ce qui contribue à la stabilisation de l'arc. D'autre part, nous avons été conduits à choisir une configuration particulière des électrodes et à modifier successivement ces dernières. En ce qui concerne l'anode, ces modifications ont permis d'accroître les échanges thermiques à son niveau et d'obtenir une augmentation très importance de la puissance jusqu'à 12 kW sous 200 bars, avec un type d'électrode directement réfrigérée dans son embout en tungstène et conservant toutefois une bonne résistance

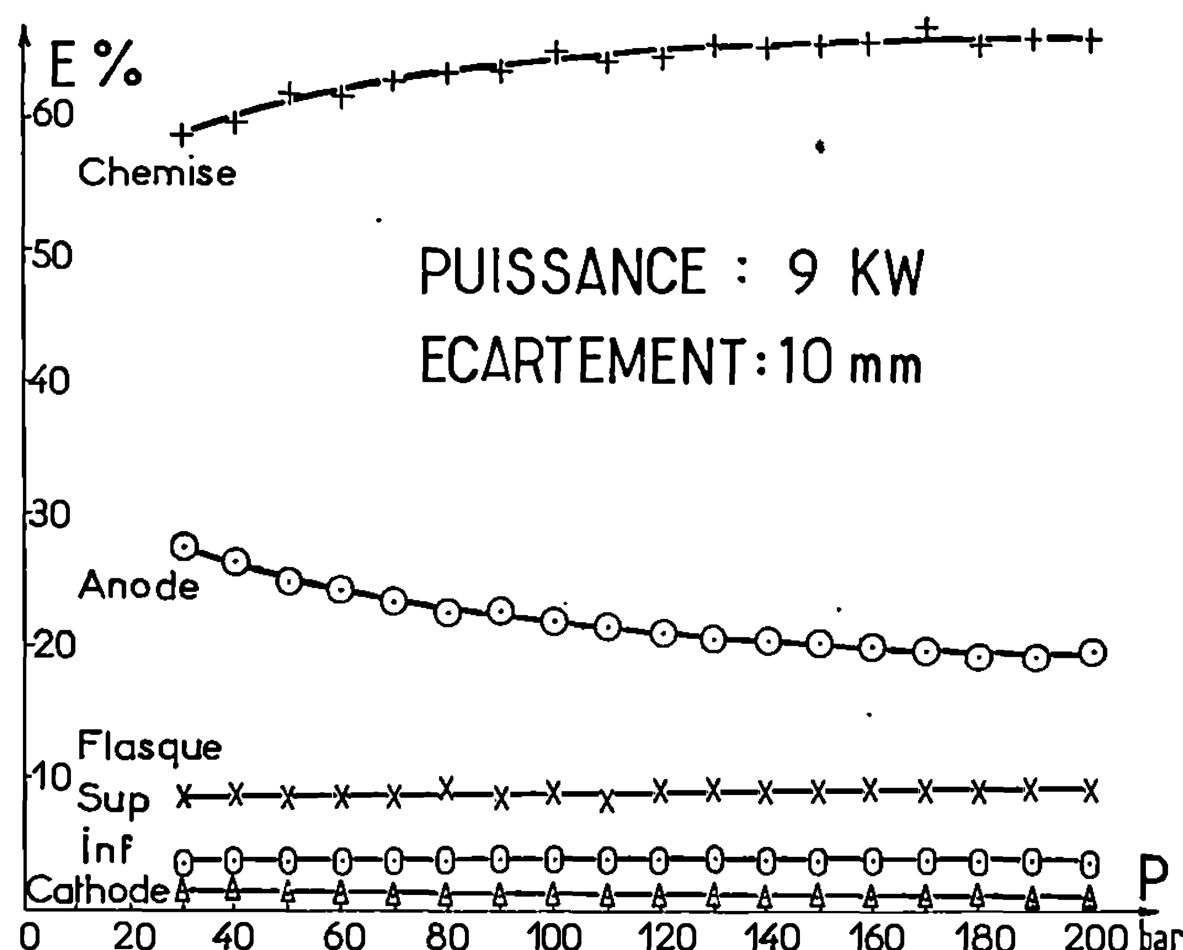


Fig. 3. — Bilan thermique d'un arc de puissance 9 kW et d'écartement 10 mm : pourcentage d'énergie E par rapport à l'énergie électrique totale, dissipée dans les différents postes indiqués.

mécanique. Des anodes d'un type voisin, mais avec un orifice de réfrigération ne débouchant pas dans le tungstène sont également utilisées. En ce qui concerne la cathode nous avons réalisé une électrode démontable avec un barreau en tungstène, ayant une extrémité conique, pouvant se monter, soit sur un dispositif à trépied, soit sur un porte-électrode cylindrique en alliage à base de cuivre.

L'élévation de température dans les différents circuits de réfrigération au niveau des électrodes, des deux flasques et de la chemise permet d'effectuer une première approche du bilan thermique de l'arc. La figure 3 montre l'évolution des différents postes en fonction de la pression pour un arc de puissance constante 9 kW et d'écartement 10 mm. Les pertes dans la chemise sont dues pour la plus grande part au rayonnement de l'arc. A l'inverse, les autres pertes correspondent essentiellement à une dissipation de l'énergie par conduction et convection. On constate une diminution de la part de l'anode avec la pression, cette énergie se retrouvant en plus grande partie

dans les pertes au niveau de la chemise. De toute façon les pertes par conduction ou convection demeurent à un niveau relativement bas, ce qui est favorable à une utilisation de l'arc comme source de rayonnement. A titre d'illustration, nous avons fait apparaître les photographies d'un arc de puissance 9 kW et d'écartement 10 mm pour quatre valeurs différentes de la pression. On note les modifications d'apparence de l'arc avec la pression. Dans chaque cas l'arc reste bien vertical et son fonctionnement demeure stable.

(*) Séance du 27 avril 1970.

(1) C. G. SUITS, *Phys. Rev.*, 55, mars 1939, p. 561-567.
(2) P. SCHULTZ, *Ann. Phys.*, 1, n° 6, 1947, p. 95-118.
(3) K. LARCHE, *Z. Phys.*, 136, 1953, p. 74-86.
(4) W. NISSEN, *Z. Phys.*, 139, 1954, p. 638-648.
(5) P. SCHULTZ et B. STECK, *Ann. Phys.*, 18, n° 6, 1956, p. 401-406.
(6) V. A. GOLUEV et U. N. IVANOV, *Teplofiz. Vys. Temp.*, 4, 1966, p. 606-610.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C. N. R. S.*,
66-*Odeillo, Pyrénées-Orientales*,
et *Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S.*,
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine*.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre le durcissement structural des aciers « maraging » à 18 % de nickel et l'apparition du phénomène Portevin-Le Chatelier dans la zone de striction des courbes de traction.* Note (*) de MM. **Gérard Maeder, Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les courbes de traction d'un acier « maraging » à 18 % de nickel enregistrées dans un certain domaine de température à différentes vitesses de traction, présentent au-delà du maximum de la courbe correspondant au début de striction des discontinuités. Divers paramètres ont été étudiés pour confirmer que les faits observés sont attribuables à un phénomène Portevin-Le Chatelier.

Les essais ont été effectués sur une machine de traction Instron spécialement équipée ([1]). Une vitesse moyenne de 300°C/h a été utilisée pour atteindre la température de traction. La longueur utile des éprouvettes était de 15 mm, leur section de $0{,}80 \times 1{,}91$ mm². L'acier utilisé avait pour composition pondérale : Ni, 18,54 %; Co, 8,94 %; Mo, 4,85 %; Ti, 0,59 %; Al, 0,12 %; C, 0,02 %. Les éprouvettes ont été au préalable austénitisées 2 h à 840°C sous vide, puis refroidies lentement (martensite non durcie).

Quelques exemples de courbes de traction enregistrées à 400°C et pour différentes vitesses de traction sont représentées sur la figure 1 ; on remarque que les discontinuités d'allongement n'apparaissent que dans la zone de striction : les crochets sont très réguliers et parfois de grande amplitude. Avant ces gros crochets on peut noter, dans certaines conditions, de petits décrochements (courbes *b* et *c*, *fig.* 2). Les crochets oscillent entre deux courbe-enveloppes pratiquement parallèles. L'allure des courbes de traction montre que la courbe de striction normale correspondrait à l'enveloppe supérieure.

1. Influence de la vitesse de traction et de la température de traction. — Pour une vitesse donnée, la courbe $\sigma_R = f(\theta_{TR})$ est généralement une courbe décroissante. Dans le cas de l'acier maraging, une remontée de cette courbe est observée entre 300 et 500°C (*fig.* 3), domaine de température dans lequel se déclenchent les crochets. A une température donnée dans cet intervalle, la courbe $\sigma_R = f(V_{TR})$ est une fonction décroissante (*fig.* 3). Dans le domaine où apparaissent les crochets l'influence de la vitesse sur la contrainte σ_R est donc inverse de celle exercée par la température.

Si l'on augmente la vitesse de traction, l'amplitude des gros crochets diminue (*fig.* 1) tandis que leur nombre augmente. D'autres essais ont montré que l'influence de la température sur les discontinuités d'allongement était inverse de celle de la vitesse. Sur la figure 1 est également

reportée, pour $V_{tr} = 1,1.10^{-3}\,s^{-1}$, la courbe relative à une éprouvette à gros grains (500 μ : chauffage préalable de 2 h à 1400°C) : l'amplitude des crochets est réduite.

2. Influence du temps de vieillissement. — La figure 2 représente les courbes enregistrées à 400°C après différents temps de maintien à cette température avant essai : on constate qu'il se produit un durcissement par vieillissement, caractérisé par l'augmentation de la charge de rupture σ_R en fonction du temps de maintien. Pour des temps longs, ce vieillissement tend à faire disparaître les gros crochets. Des essais effectués à d'autres températures (à la même vitesse de traction) montrent que la disparition

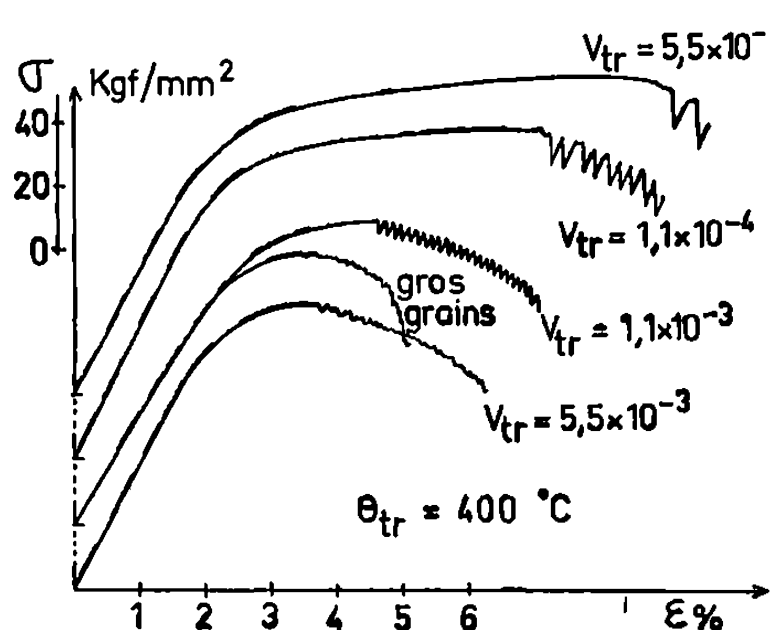


Fig. 1.

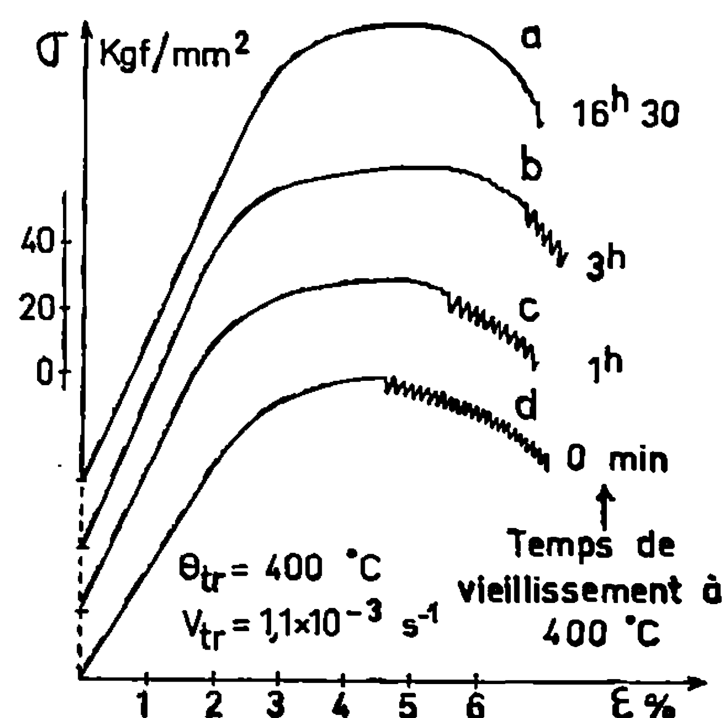


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes de traction enregistrées à 400°C avec différentes vitesses de traction.

Fig. 2. — Courbes de traction enregistrées à 400°C après divers temps de vieillissement à cette température.

des crochets se produit, soit au bout de temps relativement longs pour $T < 400°C$ (il reste encore une vingtaine de crochets au bout d'un maintien de 16 h 30 mn à 350°C), soit au bout de temps assez courts pour $T > 400°C$ (seul un crochet est observé après vieillissement de 15 mn à 450°C).

Ces divers résultats indiquent que l'alliage présente un phénomène Portevin-Le Chatelier. En accord avec certaines observations antérieures relatives à d'autres alliages [(2), (3)], le phénomène n'apparaît que dans une certaine gamme de température et de vitesse de traction pour lesquelles on vérifie que $d\sigma/d\theta_{TR} > 0$ et $d\sigma/dV_{TR} < 0$ (*fig.* 3). La vitesse et la température de traction ont des effets contraires sur la forme des courbes et celle des crochets (4) : l'amplitude relative des crochets décroît quand V_{tr} augmente, tandis qu'elle croît quand θ_{tr} augmente. En ce qui concerne l'influence de la dimension moyenne des grains, les observations anté-

rieures ([4]) ont permis de conclure que les crochets ont d'autant plus tendance à être petits — et même à disparaître — que la taille des grains croît; un comportement similaire est ici observé quand la taille moyenne des grains austénitiques croît, ce qui entraîne une augmentation des dimensions des plaquettes de martensite. Cependant, la caractéristique particulière de l'effet Portevin-Le Chatelier dans le cas de l'acier maraging est que les crochets ne se déclenchent *qu'au-delà du maximum* de la courbe de traction, c'est-à-dire pour une contrainte suffisamment importante.

Toutes les interprétations du phénomène Portevin-Le Chatelier ont pour base le freinage des dislocations. Suivant les cas, de nombreux modes

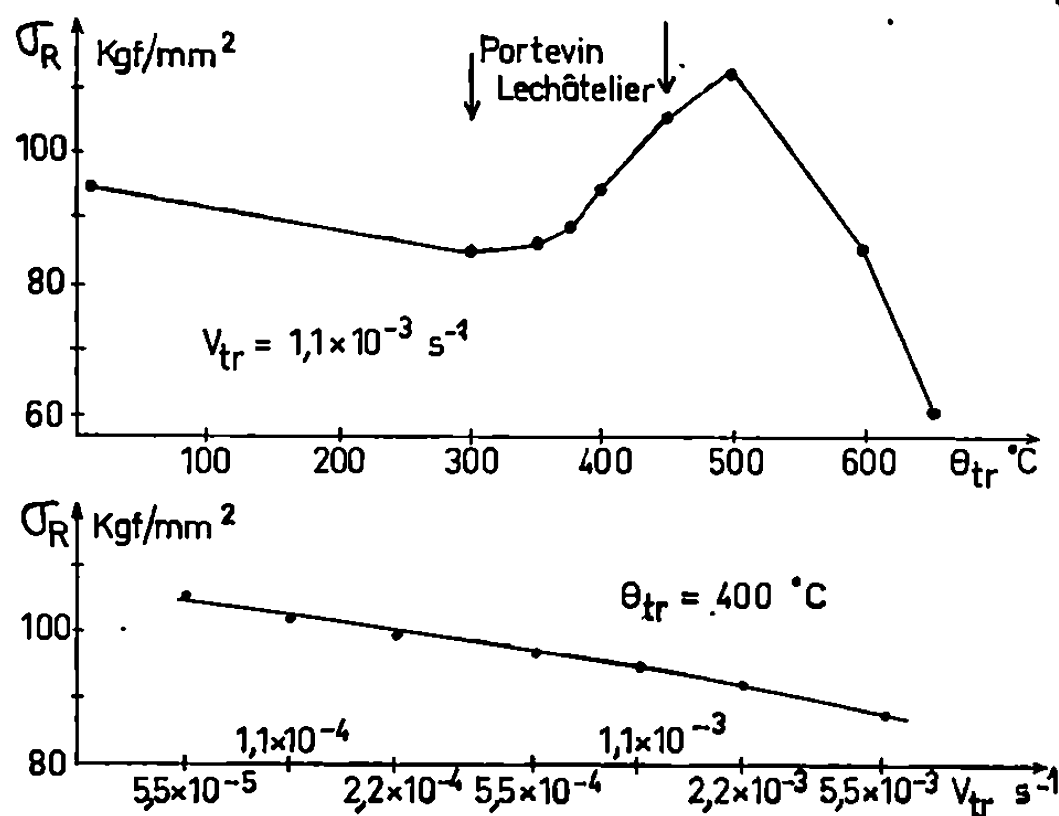


Fig. 3.

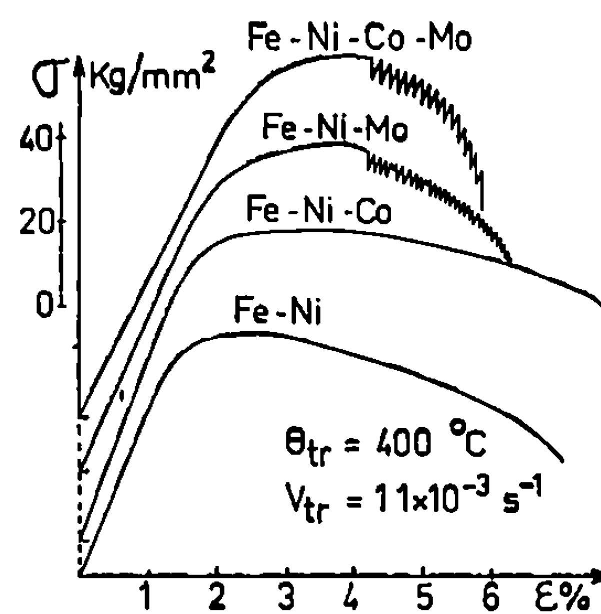


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de la contrainte de rupture en fonction de la température de l'essai de traction et de la vitesse de traction.

Fig. 4. — Courbes comparatives obtenues à partir de différents ferronickels.

de freinage ont été envisagés : atmosphères, zones G. P., zones d'ordre, etc. La martensite de l'acier maraging a pour propriété principale de durcir très rapidement ([5]); ce durcissement débute déjà au cours de la montée à la température de traction, ce qui est vérifié par l'augmentation de dureté et par l'apparition d'un premier pic en analyse thermique différentielle ([6]); ceci explique l'augmentation de σ_R dans le domaine de température où apparaît l'effet Portevin-Le Chatelier. A ce durcissement doit être associé un des types d'obstacles évoqués ci-dessus qui serait responsable du déclenchement des crochets observés.

De fait la cinétique du durcissement influe sur l'apparition du phénomène. D'une part, la courbe de traction à 300°C enregistrée aussitôt après montée à cette température à la vitesse de 500°C/h ne présente aucun crochet; par contre, elle en présente après montée à la même température de 300°C,

mais à la vitesse de 300°C/h; un certain degré de vieillissement est donc nécessaire pour faire apparaître le phénomène.

D'autre part, comme dans les autres alliages où un tel phénomène apparaît, on a pu constater qu'un vieillissement prolongé conduisant à la formation de précipités (tels que Ni_3Mo, Ni_3Ti, Fe_2Mo, etc.) supprime progressivement ce phénomène (*fig.* 2). Le fait que la présence de précipités supprime le phénomène Portevin-Le Chatelier, tandis qu'un certain vieillissement est nécessaire à son apparition conduit à penser que l'apparition des crochets de traction serait due à une *pré-précipitation* : en effet, la formation de zones G. P. a été proposée [(7), (8)] pour expliquer les premiers stades du durcissement.

Enfin d'autres expériences (*fig.* 4) montrent que le phénomène Portevin-Le Chatelier observé est étroitement lié à la présence du molybdène. En effet, alors que l'on obtient des crochets de traction analogues à ceux de l'acier commercial (mêmes conditions de V_{TR} et σ_{TR}) dans le cas d'alliages synthétiques Fe-Ni-Co-*Mo* ou Fe-Ni-*Mo*, ces crochets n'apparaissent pas dans le cas des alliages Fe-Ni-Co et Fe-Ni.

(*) Séance du 4 mai 1970.

(1) F. Jean-Louis, G. Cizeron et J. Perrier, *Mém. scient. Rev. Métal.*, juin 1965.
(2) J. Caisso, Ministère de l'Air, Publication n° 357, 1960.
(3) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964.
(4) J. Simon, J. Caisso, J. Guillot et P. Violan, *Mém. scient. Rev. Métal.*, décembre 1964, p. 841.
(5) D. F. Peters et C. R. Cupp, *Trans. A.I.M.E.*, octobre 1966, p. 1420.
(6) G. Maeder, G. Cizeron et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Métat.*, mars 1969, p. 179.
(7) D. T. Peters et S. Floreen, *Trans. A.I.M.E.*, septembre 1969, p. 2021.
(8) R. D. Garwood et R. D. Jones, *J. Iron and Steel Inst.*, mai 1966, p. 512.

(*Laboratoire de Métallurgie,*
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne*
et *Centre de Recherches*
métallurgiques et chimiques
de l'École des Mines,
Laboratoire associé C.N.R.S. n° 78;
75-*Paris.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Solvatation de l'iode dans les mélanges de N-méthylacétamide et de méthanol.* Note (*) de MM. **Henri Virelizier** et **Jean Desbarres**, présentée par M. Georges Champetier.

Il a déjà été montré comment les phénomènes d'extraction permettent la détermination des coefficients de solvatation relatifs [(1), (2)].

Nous avons appliqué cette technique au cas de l'iode dans les mélanges méthanol-N-méthylacétamide de fraction molaire x en N-méthylacétamide. Nous symboliserons ici les mélanges par M_x et le N-méthylacétamide par NMA.

Nous désignerons par $(\Gamma_{I_2})_{M_x/NMA}$ le coefficient de solvatation relatif concernant le transfert de l'iode du NMA au mélange M_x. Les activités de l'iode a_{I_2} seront rapportées à la dilution infinie dans chaque mélange pour toute valeur de x.

Dans ce cas, on peut écrire [(1), (3)] :

$$(1)\qquad (\Gamma_{I_2})_{M_x/NMA} = \frac{(a_{I_2})_{NMA}}{(a_{I_2})_{M_x}}$$

Considérons maintenant M_x comme un solvant et examinons son comportement en présence d'un autre solvant S non miscible à lui. On sait que le coefficient de partage de l'iode est défini comme

$$(2)\qquad (P_{I_2})_{M_x/S} = \frac{(a_{I_2})_{M_x}}{(a_{I_2})_S} \# \frac{(c_{I_2})_{M_x}}{(c_{I_2})_S}$$

si les solutions sont suffisamment diluées.

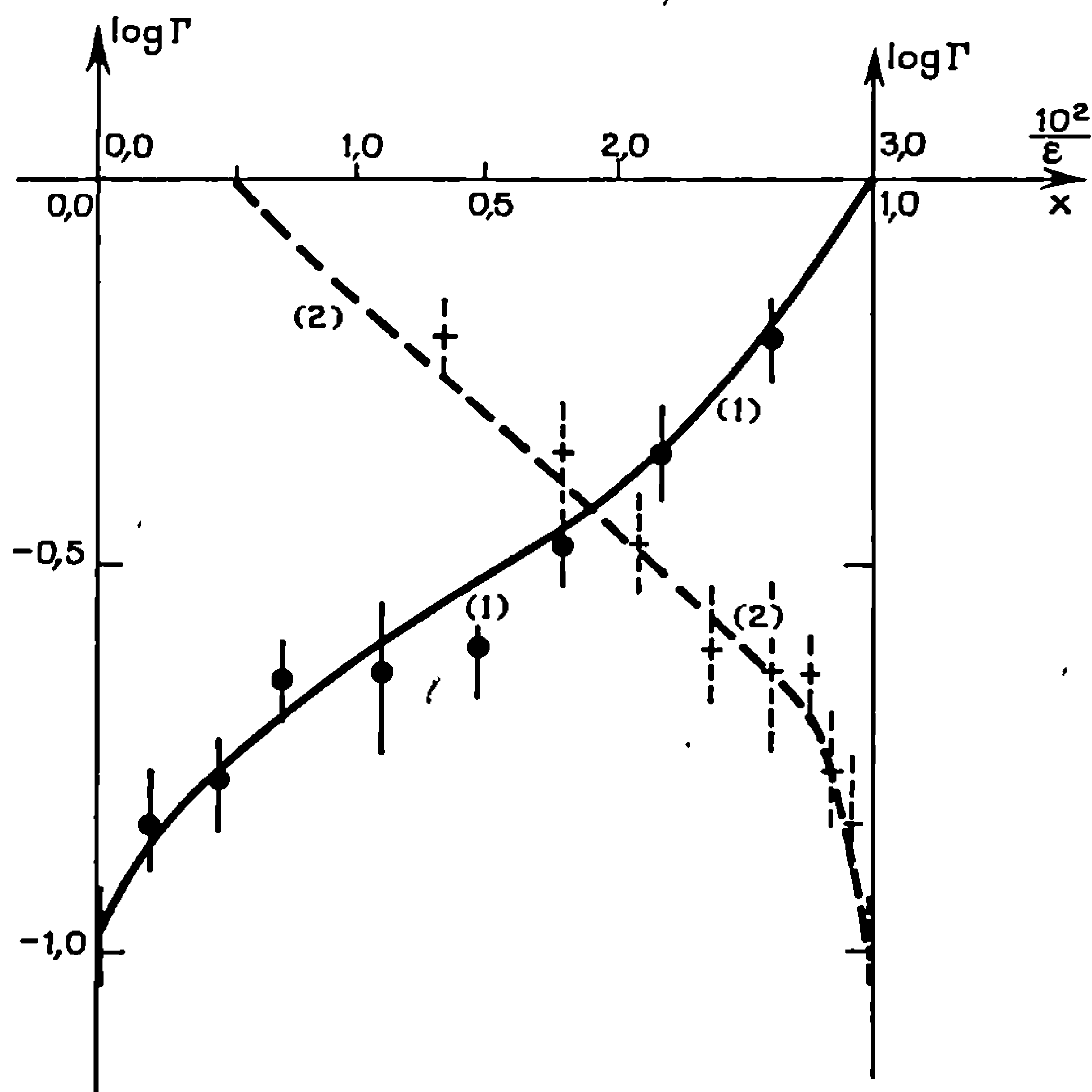
Le coefficient de solvatation relatif est alors

$$(3)\qquad (\Gamma_{I_2})_{M_x/NMA} = \frac{(P)_{x=1}}{(P)_{x=x}}.$$

Nous avons choisi comme solvant S le *n*-dodécane. Dans ce solvant, l'iode se dissout sous forme moléculaire (couleur violette, maximum d'absorption à 520 nm), sa concentration de saturation est de l'ordre de 10^{-2} M, dans nos conditions expérimentales. Enfin, le *n*-dodécane n'est que peu miscible avec nos mélanges.

Dans tous les mélanges $M_x (0 \leq x \leq 1)$, l'iode existe principalement sous forme de complexe de transfert de charge (couleur brune). Nous avons vérifié que le coefficient de partage de l'iode dans les solvants purs est indépendant de la concentration. Les déterminations ont été effectuées sur douze solutions indépendantes d'iode agitées en présence de méthanol et sur douze solutions agitées en présence de NMA. Une analyse de variance sur les résultats (4), nous a montré que les variations constatées n'étaient

pas significatives au seuil de confiance 5 % (par rapport à l'erreur expérimentale). Les concentrations d'iode, dans ces expériences, variaient en trois niveaux de $7,97.10^{-3}$ à $1,59.10^{-3}$ M. Les rapports de Snédécor (F) obtenus étaient de 2,8 (pour $x = 0$) et de 3,5 (pour $x = 1$). Ils sont donc inférieurs à la valeur significative (5,74) pour 2-11 degrés de liberté.



Courbe 1 : log Γ en fonction de la fraction molaire x de NMA dans le mélange.
» 2 : log Γ en fonction de $10^2/\varepsilon$.

Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau. La figure reproduit la variation de log Γ en fonction de x et de l'inverse des constantes diélectriques des mélanges [5]. Une étude est en cours pour interpréter la forme de cette courbe.

Chaque détermination est la moyenne de trois mesures sauf pour $x = 0$ et $x = 1$ où nous avons utilisé les douze mesures citées plus haut. L'intervalle de confiance à 95 chances sur 100 a été calculé par la formule

$$\Delta P = \frac{t\sigma}{\sqrt{n}},$$

où t est le facteur de Student, n le nombre de mesures, σ l'écart type.

Le NMA étant solide à la température ordinaire (F 29,5°C) [6], nous avons effectué les agitations à 37 ± 5°C. Une expérience à 60°C nous a montré que, dans cet intervalle, la variation due à la température était du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale.

TABLEAU.

Variations de P *et de* Γ *en fonction de* x.

x.	P.10⁴.	ΔP.10⁴.	—log P_x.	Δ(logP).	—logΓ.	Δ(logΓ).
0.......	860	28	1,06	0,01	0,99	0,04
0,13....	537	30	1,27	0,06	0,78	0,09
0,27....	400	20	1,40	0,04	0,65	0,07
0,40....	289	6	1,54	0,02	0,51	0,05
0,51....	215	20	1,67	0,09	0,38	0,11
0,63....	197	6	1,70	0,05	0,35	0,07
0,76....	193	5	1,71	0,03	0,34	0,05
0,84....	144	4	1,84	0,03	0,21	0,06
0,93....	127	2	1,90	0,02	0,15	0,05
1,00....	89	2	2,05	0,03	0,00	0

L'agitation a été poursuivie pendant 1 h. Ce temps s'est révélé suffisant pour atteindre l'équilibre.

Il est à remarquer que la validité de l'équation (3) repose sur l'hypothèse que le *n*-dodécane est non miscible avec les mélanges M_x. Cette hypothèse n'est valable qu'en première approximation. La solubilité du n-dodécane dans le méthanol a pu en effet être évaluée par spectrophotométrie infrarouge. Elle est de l'ordre de 10^{-1} M. Des travaux sont en cours pour déterminer la solubilité du n-dodécane dans les mélanges. De toute manière, il est peu probable que la faible énergie de solvatation de l'iode dans le *n*-dodécane perturbe beaucoup la solvatation de l'iode dans M_x.

En conclusion, il a été possible de déterminer en première approximation les coefficients de solvatation relatifs de l'iode dans les mélanges N-méthylacétamide-méthanol par mesure de coefficients de partage. Il est à souligner que ces coefficients ne peuvent, dans ce cas, être déterminés par mesures de solubilités. L'iode est en effet infiniment soluble dans le NMA (7).

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) G. CHARLOT et B. TREMILLON, *Réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 75-76.
(2) R. L. BENOIT, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4, 1968, p. 723.
(3) D. BAUER, *Thèse*, Paris, 1967.
(4) C. J. BROOKES, I. G. BETTELEY et S. M. LOXSTON, *Mathematics and statistics*, J. Wiley and Sons, 1966.
(5) A. QUERE et J. DESBARRES (à paraître).
(6) L. A. KNECHT et I. M. KOLTHOFF, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 195.
(7) J. PÉRICHON, Communication particulière.

(Laboratoire de Chimie analytique générale associé au CNRS
École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Valeurs des distances caractéristiques* $(Ln-X)_n$ *pour les ions des lanthanides en coordinence n d'oxygène, de soufre et de sélénium.* Note (*) de M. **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les distances « anion-cation » $(Ln-X)_n$ données dans cette Note concernent les coordinations 6, 8 et 12 pour l'anion oxygène, 6 et 8 pour les anions soufre et sélénium.

Nous avons récemment proposé une table de distances caractéristiques « métal-oxygène » (1) en coordinence 6, pour un certain nombre de métaux sous divers états d'oxydation. Il nous a semblé intéressant de compléter ces résultats par les distances $(Ln-X)_n$ d'un lanthanide pour les anions oxygène en coordinence 6, 8 et 12 pour le soufre et le sélénium en coordinence 6 et 8. Les tableaux I et II rassemblent ces données. L'incertitude sur les distances caractéristiques est de ± 0,01 Å. Les résultats marqués d'une astérisque ont été intrapolés.

TABLEAU I.

	Oxygènes (Å).		
Ln^{+3}. n.....	6.	8.	12.
La^{+3}	2,596	2,580*	2,707
Ce^{+3}	2,556	2,543*	2,692
Pr^{+3}	2,534	2,532*	2,678
Nd^{+3}	2,513	2,516	2,667
Pm^{+3}	2,492*	2,501*	2,657*
Sm^{+3}	2,473	2,485	2,648
Eu^{+3}	2,458	2,474	2,642
Gd^{+3}	2,441	2,460	2,628
Tb^{+3}	2,419	2,443	2,618
Dy^{+3}	2,402	2,428	2,611
Ho^{+3}	2,388	2,415	2,598
Er^{+3}	2,369	2,404	2,588
Tm^{+3}	2,351	2,390	2,576
Yb^{+3}	2,337	2,380	2,569
Lu^{+3}	2,323	2,370	2,559
Y^{+3}	2,385	2,414	2,596

Ces valeurs ont été calculées à partir de différentes structures cristallines bien connues, structures de type NaCl, spinelle, $(\alpha - NaFeO_2)$, (Th_3P_4), perovskite, grenat, etc., par l'intermédiaire de relations mathématiques établies à partir des caractères cristallographiques.

Plusieurs communications [(2), (3), (4)] ont montré quels emplois peuvent être faits des valeurs $(M-O)_n$ et quels renseignements pouvaient en être obtenus. Les valeurs $(Ln-X)_n$ sont à utiliser et de la même manière.

TABLEAU II.

$4n^{+3}$. n.....	Soufre (Å).		Sélénium (Å).	
	6.	8.	6.	8.
La^{+3}	2,970	3,025	3,084	3,144
Ce^{+3}	2,930	2,992	3,044	3,109
Pr^{+3}	2,900	2,972	3,022	3,088
Nd^{+3}	2,880	2,951	3,001	3,070
*Pm^{+3}	2,860*	2,939*	2,986*	3,056*
Sm^{+3}	2,836	2,926	2,961	3,043
Eu^{+3}	2,822	2,911	2,946	3,028*
Gd^{+3}	2,805	2,896	2,929	3,023
Tb^{+3}	2,777	2,879	2,907	2,996*
Dy^{+3}	2,766	2,869	2,890	2,986*
Ho^{+3}	2,742	2,852	2,863	2,969*
Er^{+3}	2,730	2,844	2,857	2,961*
Tm^{+3}	2,720	2,836*	2,839	2,953*
Yb^{+3}	2,700	2,824*	2,826	2,941*
Lu^{+3}	2,693	2,815*	2,811	2,932*
Y^{+3}	2,750	2,862	2,876	2,979*

Dans une prochaine publication, ces tables de valeurs caractéristiques seront complétées pour les lanthanides envisagés sous un état d'oxydation différant de trois.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(¹) P. Poix, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1139.
(²) P. Poix, *Bul. Soc. franç. Céram.*, 72, 1966, p. 3-13.
(³) P. Poix, *Bul. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1085-1087.
(⁴) P. Poix, *Séminaires de Chimie de l'état solide*, I, éditions C. D. U. et S.E.D.E.S., p. 82 à 124.

(*Laboratoire de Chimie minérale*
de la Faculté des Sciences d'Orsay,
Bât. 420,
91-*Orsay*, *Essonne*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude calorimétrique des sulfates de lithium, de potassium et césium entre* 400 *et* 1540°K. Note (*) de MM. **Lucien Denielou, Yan Fournier, Jean-Pierre Petitet** et **Christophe Téqui**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les enthalpies molaires de Li_2SO_4, K_2SO_4 et Cs_2SO_4 sont déterminées par la méthode de la chute dans un calorimètre à glace semblable à celui utilisé par Ginnings ([1]) et entièrement réalisé au laboratoire. Les rayons X permettent de vérifier que les échantillons de sel sont bien revenus à leur forme stable d'origine.

Les résultats expérimentaux sont exploités sur un ordinateur « I.B.M. » 1620 par la méthode des moindres carrés, ce qui permet d'obtenir la courbe des enthalpies, les chaleurs spécifiques et les diverses transformations de phase.

Li_2SO_4. — Le produit utilisé (« Mallinckrodt » analytical reagent, 99,5 % Li_2SO_4, H_2O) a été chauffé plusieurs heures au-dessus de son point de fusion entraînant une déshydratation complète.

1° Entre 400 et 839°K il a été déterminé 11 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ ([2]) de 13 calories :

$$H_T - H_{273} = 1,931.10^{-2}T^2 + 17,538\,T - 6\,269 \qquad 0,7\ \%$$

transition de phase à 848 ± 2°K;
chaleur de transition 6110 ± 100 cal/mole.

2° Entre 860 et 1110°K il a été déterminé 14 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 13 calories :

$$H_T - H_{273} = -1,815.10^{-2}T^2 + 87,232\,T - 32\,322 \qquad 0,4\ \%$$

point de fusion à 1130 ± 3°K;
chaleur de fusion à $2\,230 \pm 100$ cal/mole.

3° A partir de 1138°K il a été déterminé 20 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 12 calories :

$$H_T - H_{273} = 49,66\,T - 10\,796 \qquad 0,3\ \%.$$

Par dérivation, on obtient les chaleurs spécifiques suivantes :

1. $Cp_{s1} = 3,862.10^{-2}T + 17,538$ 0,4 %
2. $Cp_{s2} = -3,630.10^{-2}T + 87,232$ 0,75
3. $Cp_l = 49,6 \pm 0,25$ cal/mole.deg 0,5

K_2SO_4. — Le produit utilisé [« Prolabo » à 99,5-100 % de K_2SO_4 (n° 26.998)] a été chauffé au-dessus de son point de fusion quelques heures pour éliminer toute trace de produits volatils.

1° Entre 400 et 820°K il a été déterminé 17 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 8 calories :

$$H_T - H_{273} = 1,540.10^{-2}T^2 + 22,739\,T - 7\,375 \qquad 0,2\ \%$$

transition de phase à 855 ± 1°K;
chaleur de transition : 2140 ± 70 cal/mole.

2° Entre 864 et 1300°K il a été déterminé 14 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 15 calories :

$$H_T - H_{273} = 0,936.10^{-2}T^2 + 27,885\,T - 5\,218 \qquad 0,15\ \%$$

point de fusion à 1341 ± 2°K;
chaleur de fusion : 8 795 ± 150 cal/mole.

3° A partir de 1370°K il a été déterminé 9 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 11 calories :

$$H_T - H_{273} = 48,932\,T - 7\,819 \qquad 0,12\ \%$$

Par dérivation, on obtient les chaleurs spécifiques suivantes :

1. $Cp_{s1} = 3,080.10^{-2}T + 22,739$ 0,3 %
2. $Cp_{s2} = 1,872.10^{-2}T + 27,885$ 0,5
3. $Cp_l = 48,9 \pm 1$ cal/mole.deg 2

Cs_2SO_4. — Le produit utilisé [« Koch-Light » (8145 h) à 99,9 % de sulfate de césium (Batch n° 34.878)] a été chauffé au-dessus de son point de fusion pendant plusieurs heures.

1° Entre 400 et 910°K il a été déterminé 11 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 15 calories :

$$H_T - H_{273} = 1,978.10^{-2}T^2 + 19,060\,T - 6\,430 \qquad 0,35\ \%$$

transition de phase à environ 940°K;
chaleur de transition : 600 ± 130 cal/mole.

2° Entre 960 et 1260°K il a été déterminé 12 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 39 calories :

$$H_T - H_{273} = 1,850.10^{-2}T^2 + 9,410\,T + 4\,807 \qquad 0,15\ \%$$

point de fusion à 1274 ± 3°K;
chaleur de fusion : 8 620 ± 170 cal/mole.

3° A partir de 1300°K il a été déterminé 11 valeurs expérimentales de l'enthalpie correspondant à un écart type empirique σ de 12 calories :

$$H_T - H_{273} = 49,388\,T - 7\,600 \qquad 0,1\ \%$$

Par dérivation, on obtient les chaleurs spécifiques suivantes :

1. $Cp_{s1} = 3,956.10^{-2}T + 19,060$ 0,4 %
2. $Cp_{s2} = 3,700.10^{-2}T + 9,410$ 0,7
3. $Cp_l = 49,4 \pm 0,5$ cal/mole.deg 1

CONCLUSION. — L'étude de K_2SO_4 s'accorde avec les résultats déjà connus [(3), (4)]. Le sulfate de césium a un comportement voisin de celui du rubidium, ce qui était attendu [(5), (7)]. Les valeurs anormales des chaleurs de transition et de fusion du sulfate de lithium ont déjà été mises en évidence par différentes méthodes [(6), (8), (9), (10)]. Il faut noter que les formes cristallines ne sont pas les mêmes que pour les autres sulfates [(10), (11)]. D'autre part, la courbe des enthalpies présente, au-dessus du point de transition, une forme inhabituelle déjà suggérée par certaines observations [(12) à (15)].

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) GINNINGS et CORRUCCINI, *J. Research N. B. S.*, 1947, RP. 1797-38-593.

(2) $\sigma = \sqrt{\dfrac{\sum [H - (A + BT + CT^2)]^2}{n(n-3)}}$ pour le sel solide,

$\sigma = \sqrt{\dfrac{\sum [H - (A + BT)]^2}{n(n-2)}}$ pour le sel liquide.

(3) C. H. SHOMATE et B. F. NAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, p. 67-72.
(4) K. K. KELLEY, *U. S. Dept. Int. Bl. Bur. Mines*, n° 584, 1960.
(5) DENIÉLOU, FOURNIER, PETITET et TÉQUI, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1577.
(6) GRJOTHEIM et URNES, *Z. Elektrochem.*, 60, 1956, p. 626.
(7) I. S. RASSONSKAIA et N. K. SEMENDIAEVA, *J. Neorg. Khim.*, 15, 1970, p. 52.
(8) SCHWIETE et ZIEGLER, *Ber. Keram. Ges.*, 35, 1958, p. 193.
(9) R. RICCARDI, *Gazz. Chim. Ital.*, 91, 1962, p. 1479.
(10) FØRLAND et KROGH-MOE, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 565.
(11) H. F. FISCHMEISTER, *Z. Phys. Chem.* (N. F.), 7, 1956, p. 91.
(12) K. J. RAO et C. N. R. RAO, *J. Mater. Sci.*, 1 (3), 1966, p. 238.
(13) A. BENRATH et K. DREKOPF, *Z. Phys. Chem.*, 99, 1921, p. 57.
(14) B. AUGUSTSSON et A. EKHED, *Z. Naturforsch.*, A, 23 (*a*), 1968, p. 1259.
(15) A. KVIST et A. LUNDEN, *Z. Naturforsch.*, 20 *a*, 1965, p. 235.

(*Laboratoire de Physique générale,*
Tour 12,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination en solution aqueuse de la constante d'acidité de la fonction alcool du pyridyl-2-méthanol.* Note (*) de M. **Christian Petitfaux** et Mlle **Francine Fromage**, présentée par M. Georges Chaudron.

La constante d'acidité de la fonction alcool du pyridyl-2-méthanol a été mesurée par potentiométrie, cryoscopie dans l'eutectique KNO_3-glace et conductimétrie. Les valeurs obtenues permettent de proposer $pK^o = 13,9$ à 25°C et $pK = 13,8$-$13,9$ à 20°C pour une force ionique égale à 1. Le degré de pureté du produit organique et l'incertitude sur les mesures de pH en milieu fortement alcalin limitent la précision à 0,1 unité pK.

Alors que la constante de basicité de l'azote hétérocyclique du pyridyl-2-méthanol est facilement mesurable en solution aqueuse principalement par potentiométrie et spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet [(1) à (7)], la constante d'acidité propre à la fonction alcool est beaucoup plus délicate à évaluer. Ainsi Lane, Kappil et Kandathil (3) trouvent par potentiométrie $pK = 11,08$ à 25°C alors que M. Tissier et C. Tissier (6) proposent $pK = 17,33$ à 25°C à partir de mesures spectrophotométriques dans l'isopropanol.

Nous avons cherché à préciser cette valeur car elle est indispensable pour le calcul des constantes de formation des complexes cuivriques du pyridyl-2-méthanol précédemment mis en évidence (7).

Parmi les différentes méthodes physicochimiques utilisables, la cryoscopie et la conductimétrie nous ont semblé les plus adaptées. La potentiométrie, plus délicate à cause de l'incertitude sur les mesures de pH en milieu alcalin, a été employée à titre complémentaire.

La faible solubilité du pyridyl-2-méthanol dans des solutions saturées de Na_2SO_4 nous a amené à choisir l'eutectique KNO_3-glace. Les températures d'eutexie t sont mesurées lorsqu'on ajoute à volume constant des quantités croissantes de potasse à une solution d'alcool 0,41 M. Les abaissements cryoscopiques Δt dus aux ions OH^- introduits sont alors calculés et comparés à ceux obtenus si aucun ion OH^- n'avait réagi avec l'alcool. On détermine ainsi la concentration en ions OH^- libres qui permet de calculer la constante d'acidité K comme l'ont montré Souchay et Schaal (8) puisque

$$\frac{|OH^-|_{\text{totale}} - |OH^-|_{\text{libre}}}{0,41} = \frac{K\,|OH^-|_{\text{libre}}}{K\,|OH^-|_{\text{libre}} + K_e}$$

si K_e représente le produit ionique de l'eau dans nos conditions de température et de force ionique.

La correspondance entre l'abaissement Δt mesuré et la concentration en ions OH^- effectivement libres a été établie en mesurant la température

d'eutexie de solutions d'α-picoline ou de KCl contenant des quantités variables de potasse. On trouve dans tous les cas : $\Delta t = 2,40 \, |OH^-|_{libres}$.

La relation qui donne la constante d'acidité K n'étant valable que si l'alcool n'est pas condensé, nous avons vérifié que la quantité $\Delta t/C$ extrapolée lorsque la concentration C de l'alcool tend vers zéro est sensiblement équivalente à celle obtenue pour l'α-picoline qui ne peut exister que sous forme monomère. Cette non-condensation s'accorde avec les résultats de Barassin et Lumbroso (9) obtenus dans le tétrachlorure de carbone et le benzène.

Nos mesures expérimentales donnent : $K = 0,9^3 \, K_e$. En extrapolant le produit ionique de l'eau à — 4°C température moyenne des points d'eutexie et en tenant compte des corrections proposées par Harned et Hamer (10) pour la force ionique (environ 1,1 pour nos solutions saturées en KNO_3), on obtient à — 4°C et $\mu \simeq 1,1$, $pK = 14,8^5$ alors que si on admet que la constante d'acidité K varie comme le produit ionique de l'eau en fonction de la température, on en déduit à 20°C et $\mu \simeq 1,1$, $pK = 13,9$.

Ballinger et Long (11) ont montré que l'étude de la variation de conductivité χ observée lorsqu'on ajoute un gros excès d'acide faible AH à une solution diluée de soude permet d'écrire :

$$\frac{1}{|AH|} = \frac{K}{K_e}\left(\frac{\chi_0}{\chi_0 - \chi}\right)\left(\frac{\lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-}}{\Lambda_{NaOH}}\right) - \frac{K}{K_e}.$$

si χ_0 est la conductivité de la soude en l'absence d'acide, λ_{OH^-} et λ_{A^-} les conductivités ioniques de OH^- et A^- et Λ_{NaOH} la conductivité équivalente de la soude. La droite $1/|AH| = f[\chi_0/(\chi_0 - \chi)]$ permet de trouver la constante d'acidité K et accessoirement la valeur de λ_{A^-}. Cette méthode est particulièrement intéressante car aux faibles concentrations utilisées, on obtient directement la constante thermodynamique K^0.

Nous avons tenu compte des variations de viscosité observées lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'alcool pour corriger les résistances mesurées (*voir* tableau).

TABLEAU.

$\frac{1}{\lvert AH \rvert}$.	$R_{mesuré}$ (*) (Ω).	Viscosité (**) absolue (c St).	Viscosité relative.	$R_{corrigé}$ (Ω).	$\chi.10^4$.	$\frac{\chi_0}{\chi_0 - \chi}$.
	310,0	0,901⁷	1	310,0	χ_0 = 8,954	
13,5.......	333,5	0,916	1,016	328,3	8,455	18,0
9,65......	343,5	0,921⁷	1,022	336,1	8,259	12,9
6,75⁷.....	358,6	0,930⁶	1,032	347,5	7,988	9,27
4,50......	380,5	0,946	1,049	3,267	7,653	6,9
3,38......	403,5	0,960	1,065	378,9	7,326	5,5
2,25......	445,0	0,989	1,097	405,7	6,842	4,2⁴

(*) Résistance mesurée à 25 ± 0,05°C avec une cellule de constante $0,277^6$ cm^{-1} et pour une concentration totale en soude de $3,75.10^{-3}$ M/l.

(**) Mesurée avec un viscosimètre d'Ubbelhohde en négligeant la variation de densité qui était au maximum de 5/1000.

L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue donne $K^0 = 1{,}3\ K_e$ soit à 25°C, $pK^0 = 13{,}9$. L'abscisse à l'origine donne $\lambda_{A^-} = 33{,}6$ en utilisant pour Λ_{Na^+} 48,1 ([11]) et pour Λ_{NaOH} 238,80 valeur déduite de χ_0 qui est en assez bon accord avec la valeur théorique de 242,1 fournie par l'équation de Darken et Meier ([12]).

Les valeurs ainsi trouvées pour K^0 et λ_{A^-} permettent de calculer la pente théorique de la droite : la valeur obtenue (0,85) exactement égale à la valeur expérimentale apporte une bonne confirmation de la valeur proposée pour pK^0.

Les résultats obtenus par potentiométrie sont moins précis car contrairement aux deux méthodes précédentes la concentration en ions OH^- libres n'est plus connue que par son logarithme. Le nombre moyen $\bar{n}$ ([13]) de protons neutralisés lorsqu'on titre une solution d'alcool par la soude a été calculé jusqu'à $n \simeq 9.10^{-2}$ (le pH maximal mesuré est alors de 12,85). En se limitant à cette étroite partie de la courbe de titrage, nous avons obtenu à 20°C $pK = 13{,}9$ pour $\mu = 1$ et $pK = 14{,}1$ pour une force ionique de l'ordre de 6.10^{-2}.

Enfin l'addition d'un gros excès d'alcool à une solution diluée de soude comme l'avait proposé Michaelis ([14]) pour des acides de force comparable nous a conduit toujours à 20°C à $pK = 13{,}8$ pour $\mu = 1$ en mesurant au maximum des pH de l'ordre de 12.

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes sont relativement concordants mais la moindre trace d'acide plus fort (dérivé pyridinique ou gaz carbonique dissous) entraînant une grosse erreur sur la constante d'acidité obtenue, il nous semble illusoire de prétendre à une marge d'erreur inférieure à 0,1 unité pK. Nous proposons finalement $pK^0 = 13{,}9$ à 25°C pour la constante thermodynamique et $pK = 13{,}8$-$13{,}9$ à 20°C pour une force ionique égale à 1.

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) W. Luz, S. Fallab et H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 1114.
(2) T. Lane, A. Kandathil et S. Rosalie, *Inorg. Chem.*, 3 (4), 1964, p. 487.
(3) T. Lane, G. Kappil et J. Kandathil, *Chem. Eng. Data*, 8, 1963, p. 569.
(4) Y. Murakami et M. Takagi, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 38, 1965, p. 828.
(5) M. Sun et D. Brewer, *Can. J. Chem.*, 45 (22), 1967, p. 2729.
(6) M. Tissier et C. Tissier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3155.
(7) C. Petitfaux, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 465.
(8) P. Souchay et R. Schall, *Bul. Soc. Chem. France* 1950, 819.
(9) J. Barassin et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 260, 1962, p. 863.
(10) H. Harned et W. Hamer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1937, p. 4496.
(11) P. Ballinger et F. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1050.
(12) L. Darken et H. Meier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 621.
(13) J. Bjerrum et P. Anderson, *Kgl. Danshke Vid.*, 7, 1945, p. 1.
(14) Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 46, 1913, p. 3683.

(*Laboratoire de Chimie minérale II,*
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*)

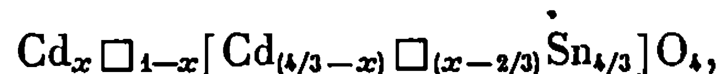
CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une nouvelle variété structurale de type spinelle lacunaire de l'oxyde mixte* $CdSnO_3$. Note (*) de Mmes **Claude Lévy-Clément, Irène Morgenstern-Badarau**, MM. **Yves Billiet** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde mixte d'étain et de cadmium $CdSnO_3$ existe sous trois variétés cristallographiques différentes de structure respective spinelle lacunaire, ilménite et perovskite qui apparaissent successivement lors de la thermolyse de l'hydroxyde mixte d'étain et de cadmium $CdSn(OH)_6$.

Différents auteurs ont étudié le système $CdO-SnO_2$; ils ont montré que l'oxyde mixte $CdSnO_3$ — le métastannate de cadmium — existe sous deux formes cristallines différentes. La première variété connue, de structure perovskite, a été préparée par recuit à 900°C du mélange des oxydes SnO_2 et CdO [([1]) à ([4])]. Par déshydratation et chauffage à 700°C de l'hydroxyde mixte d'étain et de cadmium, une deuxième variété de structure ilménite est apparue ([5]) : à 900°C, elle se transforme en la variété perovskite. Dans cette Note, nous montrons l'existence d'une troisième forme spinelle lacunaire, du métastannate de cadmium. Nous avons plus particulièrement étudié les conditions de formation et de stabilité et la structure cristalline de cette nouvelle phase.

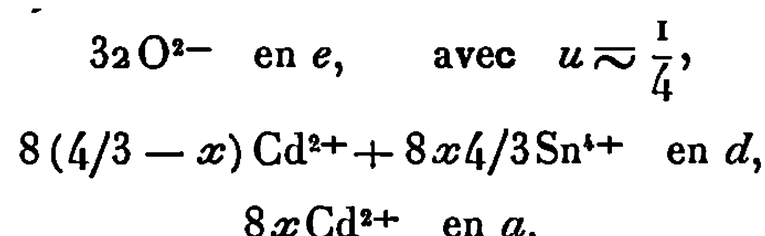
La variété spinelle lacunaire de l'oxyde mixte $CdSnO_3$ apparaît après la déshydratation de l'hydroxyde mixte $CdSn(OH)_6$. L'évolution thermique de cet hydroxyde a été suivie par diffraction de rayons X et par analyse thermique différentielle. A la suite de courts recuits à 550°C, le cliché de rayons X de l'échantillon présente un système de raies nouveau qui se précise lorsque le temps de recuit est prolongé, tandis qu'apparaissent les raies caractéristiques de la forme ilménite. Le nouveau système de raies est obtenu seul et il est le mieux défini lorsque l'hydroxyde est chauffé à 640°C pendant 10 mn; cet oxyde de couleur jaune d'or répond bien, eu égard aux résultats de l'analyse, à la formule $CdSnO_3$. Cette variété, métastable, évolue vers la forme ilménite par chauffage prolongé dès 450°C; elle se transforme d'autant plus rapidement que la température de recuit est plus élevée. Si le traitement de l'hydroxyde mixte est effectué à 800°C, la phase spinelle n'apparaît plus et seule cristallise l'ilménite. Les courbes d'analyse thermique différentielle de $CdSn(OH)_6$ révèlent deux accidents thermiques importants. Le premier pic, endothermique, à 250°C, correspond à la déshydratation de l'hydroxyde et le second pic, exothermique, à 650°C, traduit la transformation de la variété spinelle de $CdSnO_3$ en la variété ilménite. La cristallisation de la phase spinelle ne semble liée à aucun effet enthalpique dans ces conditions d'expérience.

Le système de raies de diffraction X observées s'indexe dans le système cubique à faces centrées avec le groupe d'espace $Fd3m$; la structure est de type spinelle. Le paramètre de la maille est $a = 9{,}151\ \text{Å} \pm 0{,}003\ \text{Å}$. La densité macroscopique mesurée correspond à huit groupes $Cd_{4/3}Sn_{4/3}O_4$ par maille. C'est un spinelle lacunaire dont la maille possède 8/3 de positions cationiques non occupées. Les lacunes peuvent être réparties selon trois modes de distribution : elles sont, soit dans les sites octaédriques, soit dans les sites tétraédriques, soit dans les deux types de sites à la fois. La préférence très marquée de l'étain pour les sites octaédriques permet de penser qu'il est situé uniquement en sites 6. Dans ces conditions, la formule structurale s'écrit :



$$Cd_x\square_{1-x}[Cd_{(4/3-x)}\square_{(x-2/3)}Sn_{4/3}]O_4,$$

où $\square$ représente une lacune et x le taux de cadmium en site tétraédrique. En prenant l'origine de la maille sur un centre d'inversion $\bar{3}m$ du groupe spatial $Fd3m$, la description cristallographique est la suivante :



$$32\,O^{2-}\ \text{en}\ e,\quad \text{avec}\quad u \approx \frac{1}{4},$$
$$8(4/3 - x)\,Cd^{2+} + 8x4/3\,Sn^{4+}\ \text{en}\ d,$$
$$8x\,Cd^{2+}\ \text{en}\ a.$$

Les intensités de diffraction de rayons X ont été mesurées par enregistrement microphotométrique des clichés ou par comptage diffractométrique. A cause de la cristallinité relativement médiocre de la phase spinelle, une quinzaine de raies seulement ont été exploitées. Les raies 311 et 222 n'ont pu être mesurées avec assez de précision pour faire partie des calculs. Les deux paramètres inconnus, x et u, ont été affinés par la méthode des moindres carrés en prenant comme point de départ $x = 1$ et $u = 0{,}250$. L'affinement a été réalisé sur ordinateur « Univac » 1108; la fonction à minimiser est $\sum_i W_i(I_{obs\,i} - I_{calc\,i})^2$; les facteurs de diffusion atomique des ions Cd^{2+}, Sn^{4+} et O^{2-} sont ceux calculés par Cromer et Takonami [(6), (7)]. Les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le tableau. L'accord entre l'affinement réalisé à partir des mesures microphotométriques et celui réalisé à partir des comptages diffractométriques est bon. La différence des valeurs du facteur de température isotrope moyen peut s'expliquer par l'absence des corrections d'absorption des intensités mesurées au microdensitomètre.

Pour la valeur $u = 0{,}258$, les intensités diffractées peuvent être calculées pour les trois modes différents de distribution de lacunes. Le meilleur accord entre les valeurs observées et calculées correspond à une répartition statistique des lacunes dans les sites octaédriques et tétraédriques selon la formule $Cd_{0,813}\square_{0,187}[Cd_{0,520}\square_{0,146}Sn_{1,333}]O_4$. Le paramètre de posi-

TABLEAU.

Paramètres.	Valeurs obtenues avec les intensités mesurées au diffractomètre.	Valeurs obtenues avec les intensités mesurées au microdensitomètre.
u	0,258 ± 0,004	0,260 ± 0,005
x	0,813 ± 0,018	0,812 ± 0,021
Facteur de température moyen	0,893 ± 0,259	0,593 ± 0,414
R(*) (%)	8,67	10,08

(*) $R = \sum \| I_0 - KI_c \| / \sum I_0$.

tion de l'oxygène 0,258 entraîne pour les distances oxygène-cation les valeurs suivantes : $(M\text{-}O)_4 = 2,11$ et $(M\text{-}O)_6 = 2,29$, ce qui représente pour cette dernière distance une valeur intermédiaire entre $(Cd\text{-}O)_6$: 2,347 et $(Sn\text{-}O)_6$: 2,086 [11].

Le composé $CdSnO_3$ est le premier métastannate à présenter une structure spinelle lacunaire. Il s'apparente aux oxydes Al_2O_3, Fe_2O_3, ... [8] et aux oxydes mixtes de titane et de zinc ou de cobalt $ZnTiO_3$ et $CoTiO_3$ [[9], [10]] qui présentent aussi le dimorphisme structural spinelle lacunaire-ilménite. Dans tous ces oxydes, les auteurs proposent une distribution des lacunes uniquement en sites octaédriques. D'après notre étude, $CdSnO_3$ est un oxyde spinelle lacunaire montrant des lacunes réparties statistiquement entre les sites tétraédriques et octaédriques.

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) I. NARAY-SZÁBO, *Naturwiss.*, 31, 1943, p. 202.
(2) H. D. MEGAW, *Proc. Phys. Soc. London*, 58, 1946, p. 133.
(3) W. W. COFFEEN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 36, 1953, p. 207.
(4) A. J. SMITH, *Acta Cryst. Danem.*, 13, n° 10, 1960, p. 749-752.
(5) I. MORGENSTERN-BADARAU, P. POIX et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 692.
(6) DON T. CROMER et J. T. WABER, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 104.
(7) MASAYASU TOKONAMI, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 486.
(8) K. P. SINHA et A. P. B. SINHA, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 758.
(9) J. C. JOUBERT, *Thèse d'État*, Grenoble, 1966.
(10) J. C. JOUBERT, *Bull. Soc. Fr. Minér.-Crist.*, 1967, p. 598-602.
(11) P. POIX, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1139.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences d'Orsay,
Bâtiment 420, 91-*Orsay*, *Essonne*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les interactions entre les ions* Cu^{2+}, *l'adénosine et la glycine en solution aqueuse.* Note (*) de MM. **Jean Pradel** et **René-Paul Martin**, présentée par M. Georges Champetier.

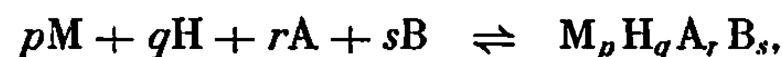
Après qu'une étude préliminaire du système cuivre (M)-adénosine (A) eut mis en évidence la formation d'un complexe $MH_{-2}A$, les auteurs ont montré que dans le système mixte Cu(M)-adénosine (A)-glycine (B), les seules espèces, formées à côté des glycinates de cuivre MB et MB_2, répondaient aux formules $MH_{-2}A$ et $MH_{-2}AB$. L'affinement de leurs constantes de stabilité a conduit aux valeurs :

$$\log\beta_{1-210} = -11,10 \pm 0,20; \qquad \log\beta_{1-211} = -6,27 \pm 0,10.$$

La glycine conserve vraisemblablement sa nature bidentée dans l'espèce mixte. Les équilibres mis en jeu ont été étudiés par la méthode potentiométrique en milieu $NaClO_4$ M à 25°C.

Dans le cadre de nos études sur la chélation mixte des ions métalliques par les substances d'intérêt biologique, nous avons déjà abordé et discuté le cas de la compétition de deux aminoacides différents [(1), (2)] ou bien d'un aminoacide et d'un peptide (3) pour un même cation, Cu^{2+} ou Ni^{2+}. L'étude thermodynamique et spectroscopique des systèmes ions métalliques-aminoacides (ou peptides)-nucléosides (ou nucléotides et polynucléotides) doit nous permettre de préciser la nature des interactions spécifiques entre les protéines, les acides nucléiques et quelques ions métalliques.

Nous nous sommes limités, dans ce travail préliminaire, à l'étude potentiométrique des équilibres mis en jeu entre les ions cuivrique (M), l'adénosine (A) et la glycine (B) et à la détermination des constantes de stabilité β_{pqrs} des complexes formés suivant :



$$p\mathrm{M} + q\mathrm{H} + r\mathrm{A} + s\mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{M}_p\mathrm{H}_q\mathrm{A}_r\mathrm{B}_s,$$

Elles sont définies par $\beta_{pqrs} = (\mathrm{M}_p\mathrm{H}_q\mathrm{A}_r\mathrm{B}_s)/m^p h^q a^r b^s$ où m, h, a, b sont les concentrations des constituants M, H, A, B libres.

Plusieurs complexes cuivriques de l'adénosine ont déjà été mis en évidence; Schneider, Brintzinger et Erlenmeyer (4) ont montré l'existence du complexe MA dont ils ont déterminé la constante de stabilité en milieu acide et en présence d'un large excès d'ions cuivré. D'autres auteurs [(5) à (9)] ont détecté la formation de complexes colorés, verts pour $6 < \mathrm{pH} < 10,5$ puis bleus en milieu plus alcalin. En particulier, Reinert et Weiss (9) ont précisé la stœchiométrie de l'un d'entre eux et montré la participation du groupe ribose à la complexation sans pouvoir toutefois déterminer les constantes des équilibres mis en jeu. La chélation du cuivre par la glycine donne lieu aux complexes successifs MB et MB_2 que nous avons déjà étudiés (1).

Les déterminations potentiométriques ont été effectuées selon la technique déjà décrite (10). La pureté des produits (adénosine « Fluka » puriss,

et glycine « Merck » p. a) a été contrôlée par potentiométrie. Les calculs ont été réalisés sur ordinateurs « I. B. M. » 1130 et « I. B. M. » 360-40.

SYSTÈME IONS CUIVRE-ADÉNOSINE. — Les courbes de titrage par la soude de solutions contenant des quantités connues d'adénosine ont été établies entre pH 2 et 12 où les seules formes A et HA ont été mises en évidence. La valeur de la constante de stabilité correspondante β_{0110} a été déterminée graphiquement puis affinée par la méthode des moindres carrés selon des techniques classiques ([2]). On a trouvé $\log \beta_{0110} = 4{,}05 \pm 0{,}01$.

Pour déterminer la composition des complexes $M_p H_q A_r$ formés entre pH 2 et 9, nous avons neutralisé des solutions contenant des quantités variables de cuivre ($C_M = 0{,}0$, $1{,}6$, $2{,}0$, $2{,}4$, $2{,}6$ et 3.10^{-4} mole/l) en présence d'adénosine ($C_A = 1{,}95.10^{-3}$ mole/l). Les courbes de titrage restent confondues jusqu'à pH 5,5 puis s'écartent et présentent un point d'équivalence à pH 9,5 après l'addition de 2 OH par Cu. On en déduit qu'en ce point la composition du complexe est $M_p H_{-2p} A_r$. L'application de la méthode de la surface potentiométrique [([11], ([12])] nous a conduits alors aux valeurs des coefficients p et r : la variation du nombre de particules au cours de la formation des complexes a été déterminée graphiquement à l'aide des courbes de titrage des solutions contenant les constituants dans un rapport constant $C_A/C_M = 11{,}88$ mais à dilution variable ($C_A = 2{,}5$, $3{,}0$, $4{,}0$, $5{,}0$, et $6{,}0.10^{-3}$ mole/l). On constate la disparition de 1,08 particules par atome de cuivre entre pH 5,5 et 9,5 ce qui montre que la variation $p = r = 1$ est la plus probable, une faible fraction du complexe correspondant $MH_{-2}A$, pouvant toutefois se trouver sous forme polynucléaire. Signalons que nous avons isolé à pH 9,5 un solide vert amorphe. Une analyse du cuivre par absorption atomique et de l'adénosine par absorption moléculaire indique un rapport adénosine/cuivre = 1,1.

L'étude quantitative du système n'a toutefois pas été poursuivie; la reproductibilité des mesures n'y est pas toujours satisfaisante et la présence de complexes hydroxydés « solubles » compliquent le traitement des données expérimentales. Nous avons éliminé ces deux inconvénients en opérant en présence de glycine.

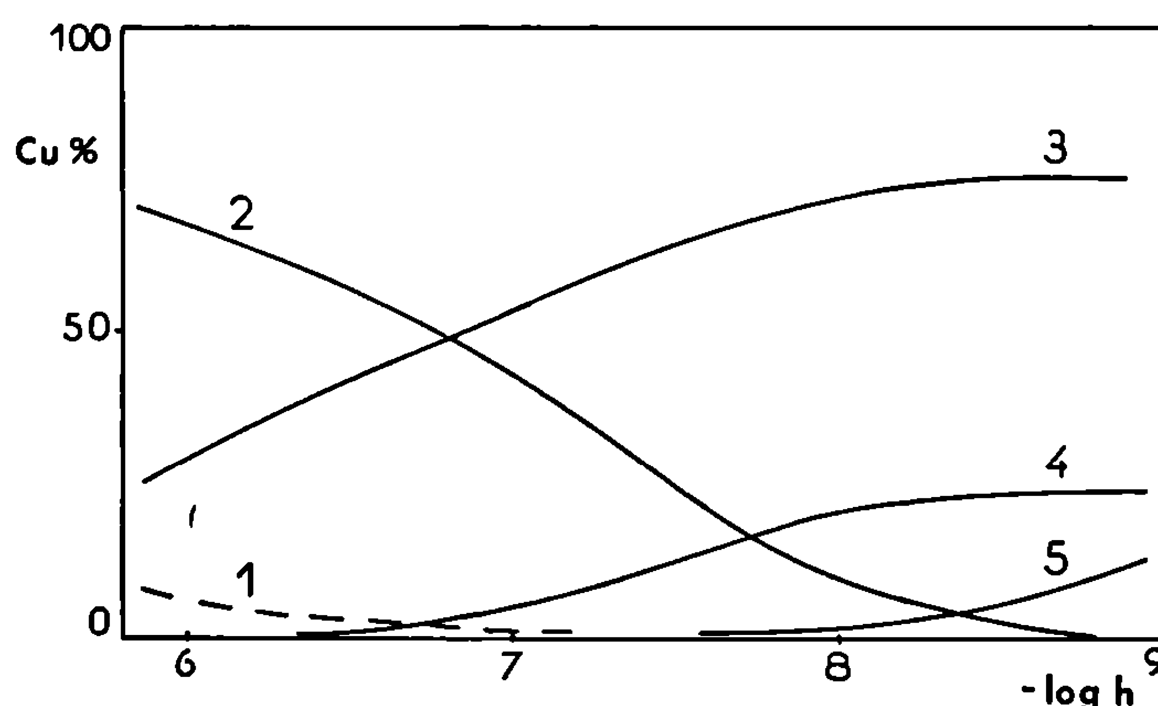
SYSTÈME IONS CUIVRE-ADÉNOSINE-GLYCINE. — Nous avons déterminé simultanément les constantes de stabilité de toutes les espèces formées, à l'exclusion de celles des systèmes déjà étudiés où $C_A = 5$, $C_M = 5.10^{-3}$ mole/l et $C_B = 2{,}00$, $1{,}76$, $1{,}52$ et $1{,}46.10^{-3}$ mole/l.

Les courbes de titrage expérimentales restent confondues jusqu'à pH 5,5 avec les courbes calculées en ne considérant que les espèces dont les constantes étaient connues (soit $\log \beta_{0101} = 9{,}76$; $\log \beta_{0201} = 12{,}23$; $\log \beta_{1001} = 8{,}30$; $\log \beta_{1002} = 15{,}20$; $\log \beta_{0110} = 4{,}05$). Les écarts importants constatés pour $5{,}5 < \text{pH} < 9{,}5$ correspondent à l'apparition de nouveaux complexes simples (cuivre-adénosine) ou mixtes (cuivre-adénosine-glycine). Guidés par les résultats précédents, nous avons tenté de déterminer les

valeurs des constantes de ces espèces qui permettent le meilleur ajustement des courbes expérimentales et des courbes calculées. En faisant appel à la notion de « pit-mapping » ([13]), à la méthode des moindres carrés et aux techniques de calcul déjà décrites [([2]), ([14])], nous avons pu détecter et affiner les constantes de stabilité des seuls complexes de formule $HM_{-2}A$ et $MH_{-2}AB$ au moyen de 54 points expérimentaux pris entre pH 5,5 et 9. Nous avons trouvé respectivement :

$$\log\beta_{1-210} = -11,10 \pm 0,20, \qquad \log\beta_{1-211} = -6,27 \pm 0,10.$$

L'introduction dans les calculs des espèces MA, $MH_{-1}A$, $MH_{-1}A_2$, $M_2H_{-2}A_2$, $M_2H_{-3}A_2$, $M_2H_{-4}A_2$ et $MH_{-1}AB$ n'améliore pas l'ajustement



Répartition en fonction de — log h des complexes formés dans le système cuivre (M)-adénosine (A)-glycine (B) dans $NaClO_4$ M à 25° où $C_A = 2,3$, $C_B = 5$, $C_M = 5.10^{-3}$ mole/l. Les courbes 1 à 5 correspondent respectivement aux espèces M, MB, MB_2, $MH_{-2}A$, $MH_{-2}AB$.

et nous avons vérifié à l'aide des constantes de Berecki-Biedermann ([15]) que la teneur des complexes hydroxydés de l'ion cuivre reste toujours très inférieure à 1 %. L'écart moyen constaté entre les courbes expérimentales et calculées à l'aide des constantes affinées est au plus égal aux erreurs expérimentales. Ces résultats sont illustrés par les courbes de répartition des complexes formés en fonction du pH (*figure*).

Conclusions. — La méthode proposée présente l'avantage de simplifier les équilibres mis en jeu en éliminant la participation des complexes hydroxydés dont la formation s'accompagne souvent d'une précipitation. Elle s'applique chaque fois que la complexation et l'hydrolyse se produisent dans un même domaine de pH. Il suffit d'opérer en présence d'un coordinat supplémentaire tel que des complexes soient formés en milieu plus acide. Leur stabilité doit être juste suffisante pour que la concentration en ions métalliques hydrolysables reste négligeable et qu'une partie de ce métal puisse être déplacée par le coordinat étudié.

La valeur élevée de la constante K relative à l'équilibre



$$MH_{-2}A + B \rightleftharpoons MH_{-2}AB,$$

définie par

$$\log K = \log \beta_{1-211} - \log \beta_{1-210} = 4,84$$

indique que la nature bidentée de la glycine (B) est très probablement conservée dans l'espèce mixte $MH_{-2}AB$.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) R. P. Martin et R. A. Pâris, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3932 et 258, 1964, p. 303; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3170.

(2) H. C. Freeman et R. P. Martin, *J. Biol. Chem.*, 18, 1969, p. 4823.

(3) R. P. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2217; R. P. Martin et L. Mosoni, *Ibid.* (sous presse); B. Sarkar, M. Lee, et R. P. Martin, *Proc. Can. Fed. Biol. Soc.*, 12, 1969, p. 14.

(4) P. W. Schneider, H. Brintzinger, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1964, p. 992.

(5) A. Albert, *Biochem. J.*, 54, 1953, p. 646.

(6) G. E. Cheney, H. Freiser et Q. Fernando, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2611.

(7) T. R. Harkins et H. Freiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1132.

(8) G. L. Eichorn et P. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 4020.

(9) H. Reinert et R. Weiss, *Hoppe-Seyler's Physiol. Chem.*, 350, 1969, p. 1321.

(10) R. P. Martin et R. A. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 570.

(11) J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 553.

(12) R. P. Martin, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 19, 1969, p. 171.

(13) N. Ingri et L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 173.

(14) R. P. Martin et M. Blanc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1866.

(15) C. Berecki-Biedermann, *Arkiv Kemi*, 9, 1956, p. 175.

(J. P. : *Département de Chimie,*
École Nationale Supérieure des
Mines de Saint-Étienne,
Laboratoire d'Électrochimie,
158 *bis, cours Fauriel,*
42-Saint-Étienne, Loire;

R.-P. M. : *Faculté des Sciences de Lyon,*
Chaire de Chimie minérale,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction du cyanure d'hydrogène gazeux sur les métaux de transition des familles* IV, V *et* VI. Note (*) de MM. **Marcel Caillet**, **Yves Lagarde** et **Jean Besson**, présentée par M. Georges Champetier.

A température suffisamment élevée, les métaux envisagés (Ti, Zr, Hf, Ta, Mo, W) réagissent avec le cyanure d'hydrogène. La nature des produits formés (carbures, nitrures ou carbonitrures), variable avec la température, est déterminée dans chaque cas.

L'action, sur les métaux, du cyanure d'hydrogène gazeux ne semble pas avoir été étudiée jusqu'ici, peut-être à cause de la grande toxicité de ce corps. Nous nous sommes proposé de combler cette lacune pour les métaux réfractaires des familles de transition IV, V et VI dont les composés carburés et nitrurés présentent un intérêt tout particulier.

Le cyanure d'hydrogène est préparé par action de l'acide sulfurique concentré sur le cyanure de potassium; avant introduction dans l'enceinte réactionnelle, il est desséché sur une colonne de chlorure de calcium. Les échantillons métalliques (Ti, Zr, Hf, Ta, Mo, W), de pureté 99,9 %, sont sous la forme de plaquettes d'épaisseur très faible (comprise entre 0,025 et 0,5 mm). La pression initiale du gaz dans l'appareillage est toujours nettement inférieure à la pression atmosphérique. Elle vaut 20 cm de mercure dans la plupart des cas.

Les expériences réalisées au-dessous de 1200°C sont faites dans un four à résistance classique. La température est contrôlée à l'aide d'un couple et on peut estimer qu'elle est connue à 10° près au moins. Pour les températures plus élevées, jusqu'à 2 600°C, nous utilisons un chauffage direct de l'échantillon par effet Joule. Dans ce cas, la température est mesurée par pyrométrie avec correction de pouvoir émissif. Compte tenu du fait que la surface se modifie au cours de la réaction, les mesures pyrométriques ne permettent guère de préciser cette température à mieux que 100° près. Les produits de réaction sont identifiés par diffraction X; lorsqu'une ambiguïté subsiste, il est fait appel au dosage chimique. Les résultats obtenus figurent dans les tableaux ci-dessous.

On notera en particulier que :

— La réaction du *titane* avec le cyanure d'hydrogène est appréciable dès 600°C; elle fournit un mélange de nitrure Ti_2N et d'une solution solide cubique à faces centrées de formule Ti(C, N). Une seule couche de produit est visible sur une coupe de l'échantillon. Au-dessus de 800°C le nitrure disparaît et le produit formé est alors uniquement la solution solide de carbonitrure Ti(C, N).

Titane.

T (°C).....	600.		800.	920.	1150.	1500.
Produits formés........	Ti_2N + sol. sol. Ti(C, N)		Solution solide Ti(C, N)			

Zirconium.

T (°C).....	650.	1000.	1300.	1500.
Produits formés........	Solution solide Zr(C, N)			

Hafnium.

T (°C).....	650.	800.	900.	1000.	1300.
Produits formés........	Solution solide Hf(C, N)				

Tantale.

T (°C).....	800.	900.	1000.	1200.	1500.	1800.	2500.
Produits formés........	$Ta_2C(\alpha)$ + TaC					TaC	

Molybdène.

T (°C).....	700.	900.	1200.	1800.	2000.	2500.
Produits formés........	MoN(δ) + $Mo_2C(\beta)$				$Mo_2C(\beta)$ + MoC(η)	MoC(η)

Tungstène.

T (°C).....	700.	730.	900.	1000.	2200.	2600.
Produits formés........	Néant	WC				WC + $W_2C(\alpha)$ + graphite

— Le *zirconium* et le *hafnium* sont attaqués par le cyanure d'hydrogène à partir de 650°C environ. Dans les deux cas et quelle que soit la température, la couche de produit formé est monophasée ; la diffraction X montre qu'il s'agit de la solution solide cubique à faces centrées de carbonitrure Zr(C, N) ou Hf(C, N)

— Pour les trois métaux de la famille du titane, le paramètre cristallin du carbonitrure mesuré à température ordinaire varie avec la température de la réaction, de façon d'ailleurs assez irrégulière. Cette variation correspond évidemment à des différences de composition, mais il est impossible de préciser si la phase solide obtenue était ou non en équilibre avec la phase gazeuse à sa température de formation.

— La réaction du *tantale* avec le cyanure d'hydrogène n'est appréciable qu'à partir de 800°C environ ; elle fournit le mélange des carbures Ta_2C, sous la forme α hexagonale ($a = 3{,}104$ Å ; $c = 4{,}940$ Å) et TaC, cubique ($a = 4{,}456$ Å), jusqu'à des températures de l'ordre de 1500°C. Ces deux composés forment deux couches distinctes. Toutefois, lorsqu'il est possible d'atteindre un degré d'avancement suffisant, TaC apparaît seul sur les diffractogrammes. C'est ce qui se produit toujours à partir de 1800°C.

— Le *molybdène* est attaqué par le cyanure d'hydrogène à partir de 700°C environ. Jusqu'à 1900°C les produits formés sont le carbure Mo_2C, sous la forme β hexagonale ($a = 3,01$ Å; $c = 4,73$ Å) et le nitrure MoN, sous la forme δ hexagonale ($a = 5,725$ Å; $c = 5,608$ Å); une coupe de l'échantillon met en évidence une couche unique de produit. Aux températures supérieures, le nitrure n'apparaît plus; par contre, il se forme alors deux couches distinctes, l'une de carbure Mo_2C(β), l'autre de carbure MoC, sous la forme η hexagonale ($a = 3,00$ Å; $c = 14,58$ Å). Ce dernier subsiste seul aux forts degrés d'avancement.

— Le *tungstène* réagit avec le cyanure d'hydrogène au-dessus de 700°C environ; la réaction fournit le carbure WC et s'écrit donc :



$$W + HCN \rightarrow WC + 1/2\,N_2 + 1/2\,H_2.$$

Au-dessus de 2 200°C, on note l'apparition de W_2C sous la forme α hexagonale ($a = 2,98$ Å; $c = 4,71$ Å). La réaction est assez rapide, tout au moins aux températures élevées, puisqu'à 2 200°C l'échantillon est entièrement transformé en carbure au bout d'une heure.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(*Laboratoire d'Études des Réactions chimiques et électrochimiques minérales, associé au C. N. R. S.-E.N.S.E.E.G., 39, boulevard Gambetta, 38-Grenoble, Isère.*)

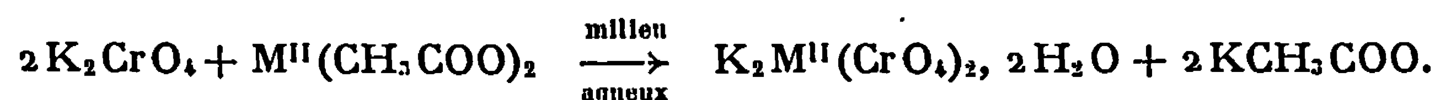
CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique de quelques chromates doubles dihydratés* $K_2M^{II}(CrO_4)_2$, $2H_2O$ *avec* M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn *et* Cd. Note (*) de MM. **Guy-Pierre Guillem**, **Louis Cot**, **Christian Avinens**, et **Alain Norbert**, présentée par M. Georges Champetier.

Les chromates doubles dihydratés de potassium et de métal divalent ($M^{II} = Mg^{++}$, Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} et Cd^{++}) ont été préparés. Une étude sur monocristal montre que ces composés appartiennent au système triclinique. Les paramètres de maille sont déterminés avec précision pour les six chromates.

Dans une Note précédente (1), nous avons publié les résultats d'une étude cristallographique de quelques chromates doubles de type schœnite : $M^I_2Mg(CrO_4)_2$, $6H_2O$ où $M^I = Rb^+$, NH_4^+ et Cs^+; ces sels cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace $P\,2_1/c$. Si M^I est le potassium et M^{II} un métal de la série magnésienne nous obtenons une série de chromates doubles dihydratés de formule $K_2M^{II}(CrO_4)_2$, $2H_2O$. Ces phases n'ont fait l'objet d'aucune étude détaillée depuis que Briggs et Gröger [(2), (3)] les ont isolées vers 1905.

Nous avons repris la méthode de préparation qu'ils ont décrite et dont le principe est le suivant : à un volume V d'une solution deux fois molaire en chromate de potassium, nous ajoutons un volume V/2, d'une solution molaire d'acétate $M^{II}(CH_3COO)_2$, xH_2O. Conformément aux observations de Gröger, il se forme aussitôt un précipité de composition non définie qui après une semaine d'agitation à la température du laboratoire évolue vers le sel double dihydraté. Dans le cas du magnésium, le sel double dihydraté est la première phase qui précipite. L'élimination de la solution mère se fait par filtration; le solide est alors lavé à l'éther.

La réaction pouvant rendre compte de cette préparation s'écrit :



$$2K_2CrO_4 + M^{II}(CH_3COO)_2 \xrightarrow[\text{aqueux}]{\text{milieu}} K_2M^{II}(CrO_4)_2,\ 2H_2O + 2KCH_3COO.$$

$K_2Mg(CrO_4)_2$, $2H_2O$ peut également être obtenu par deux autres procédés :

— L'évaporation à la température du laboratoire d'une solution équimoléculaire de K_2CrO_4 et $MgCrO_4$, $5H_2O$.

— L'action d'une solution molaire de KCl sur un volume égal d'une solution de $MgCrO_4$, $5H_2O$ deux fois molaire.

La pureté des sels que nous avons préparés a été contrôlée par analyses chimiques. A titre d'exemple, le tableau I rapporte les résultats, exprimés en grammes pour cent, des dosages relatifs au chromate double dihydraté de nickel et de potassium.

TABLEAU I.

Résultats des dosages de $K_2Ni(CrO_4)_2$, $2H_2O$.

	$CrO_4^{=}$.	Ni^{2+}.	K^+.	H_2O.
% théorique...........	57,30	14,50	19,30	8,90
% expérimental........	56,5	14,1	19,7	8,9

L'étude radiocristallographique de $K_2Mg(CrO_4)_2$, $2H_2O$ a été effectuée sur monocristal. Ce sel cristallise dans le système triclinique. Les paramètres cristallins ont été déterminés par les méthodes du cristal tournant et du rétigraphe. L'utilisation d'un programme d'affinement triclinique ([4]) permet de donner les constantes de maille avec une bonne précision. La masse volumique mesurée à 20°C par pycnométrie dans le benzène (ρ_M) conduit à un nombre de motifs par maille $Z = 1$.

Les diffractogrammes de $K_2M^{II}(CrO_4)_2$, $2H_2O$ où $M^{II} = $ Mn, Co, Ni, Zn, Cd ont été indexés dans le même système cristallographique par isotypie avec $K_2Mg(CrO_4)_2$, $2H_2O$. Les valeurs des paramètres de ces six chromates sont reportées dans le tableau II ainsi que les volumes de maille et les masses volumiques calculées et mesurées.

TABLEAU II.

Constantes cristallographiques de $K_2M^{II}(CrO_4)_2$, $2H_2O$.

M^{II}.	Mg.	Mn.	Co.	Ni.	Zn.	Cd.
$a \pm 0{,}005$ Å..............	6,459	6,509	6,495	6,467	6,609	6,474
$b \pm 0{,}005$ Å..............	7,479	7,536	7,482	7,426	7,300	7,545
$c \pm 0{,}005$ Å..............	5,666	5,744	5,742	5,714	5,657	5,832
$\alpha \pm 0°{,}05$................	95,03	94,65	94,56	94,87	93,73	96,11
$\beta \pm 0°{,}05$................	109,29	110,38	111,14	110,57	110,10	108,94
$\gamma \pm 0°{,}05$................	110,41	109,92	111,37	111,25	109,51	108,73
$V \pm 0{,}6$ Å^3..............	235,7	241,8	235,1	232,2	236,5	249,3
$\rho_X \pm 0{,}008$ g/cm^3..........	2,609	2,754	2,862	2,895	2,889	3,054
$\rho_M \pm 0{,}02$ g/cm^3..........	2,62	2,77	2,86	2,88	2,88	3,04

L'ensemble des résultats présentés nous conduit aux observations suivantes :

— Les chromates doubles $K_2M^{II}(CrO_4)_2$, $2H_2O$ sont isotypes entre eux mais ne sont pas isotypes des sels dihydratés correspondants de la série sulfate. Ces derniers cristallisent dans le système monoclinique, groupe spatial $P2_1/c$ [([5]), ([6])].

— Si l'on substitue l'anion SO_4^{2-} ou BeF_4^{2-} à l'anion CrO_4^{2-}, les composés homologues cristallisant à 20°C sont les hexahydrates types schœnites [([5]),

([7]), ([8])]. Le volume de l'anion intervient donc sur le degré d'hydratation de ces composés.

(*) Séance du 25 mai 1970.

([1]) Guillem, Avinens et Maurin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1116.
([2]) Briggs, *J. Chem. Soc.*, 83 (1), 1903, p. 391.
([3]) Gröger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 44, 1905, p. 435, 51, 1906, p. 348 et 54, 1907, p. 185.
([4]) Norbert et Maurin, *Rev. Chim. min.*, 1969, p. 687.
([5]) Tedenac et Cot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1169.
([6]) Tardy et Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3651.
([7]) Granier, Cot et Maurin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 818.
([8]) Granier et Avinens, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1172.

(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline de l'orthothiogermanate de strontium*, Sr_2GeS_4. Note (*) de MM. **Michel Ribes**, **Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'orthothiogermanate de strontium, Sr_2GeS_4, cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1/m$. Les paramètres de la maille sont :

$a = 8{,}231$, $b = 6{,}729$ et $c = 6{,}672$ Å; $\beta = 108°21$; $Z = 2$.

La structure a été déterminée à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle. Le coefficient de véracité en fin d'affinement étant $R = 0{,}11$.

Une étude précédente ([1]) avait permis de déterminer que l'orthothiogermanate de strontium cristallisait dans le système monoclinique groupe spatial $P\,2_1$ ou $P\,2_1/m$ avec deux motifs par maille.

Pour la détermination de la structure cristalline, nous avons choisi un cristal parallélépipédique de dimensions (entre faces) $0{,}162 \times 0{,}125 \times 0{,}33$ mm ($V = 0{,}007$ mm^3).

Tableau I.

Atomes.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B (Å^2).
Sr_1...	0,0515 (2)	0,25	0,7197 (3)	0,429 (78)
Sr_2...	0,5677 (2)	0,25	0,7681 (3)	0,495 (76)
Ge...	0,2005 (2)	0,25	0,2749 (3)	0,666 (86)
S_1....	—0,0753 (6)	0,25	0,0984 (8)	1,051 (108)
S_2....	0,3731 (5)	0,25	0,0791 (6)	0,377 (93)
S_3....	0,2606 (3)	—0,0020 (4)	0,4943 (5)	0,353 (90)

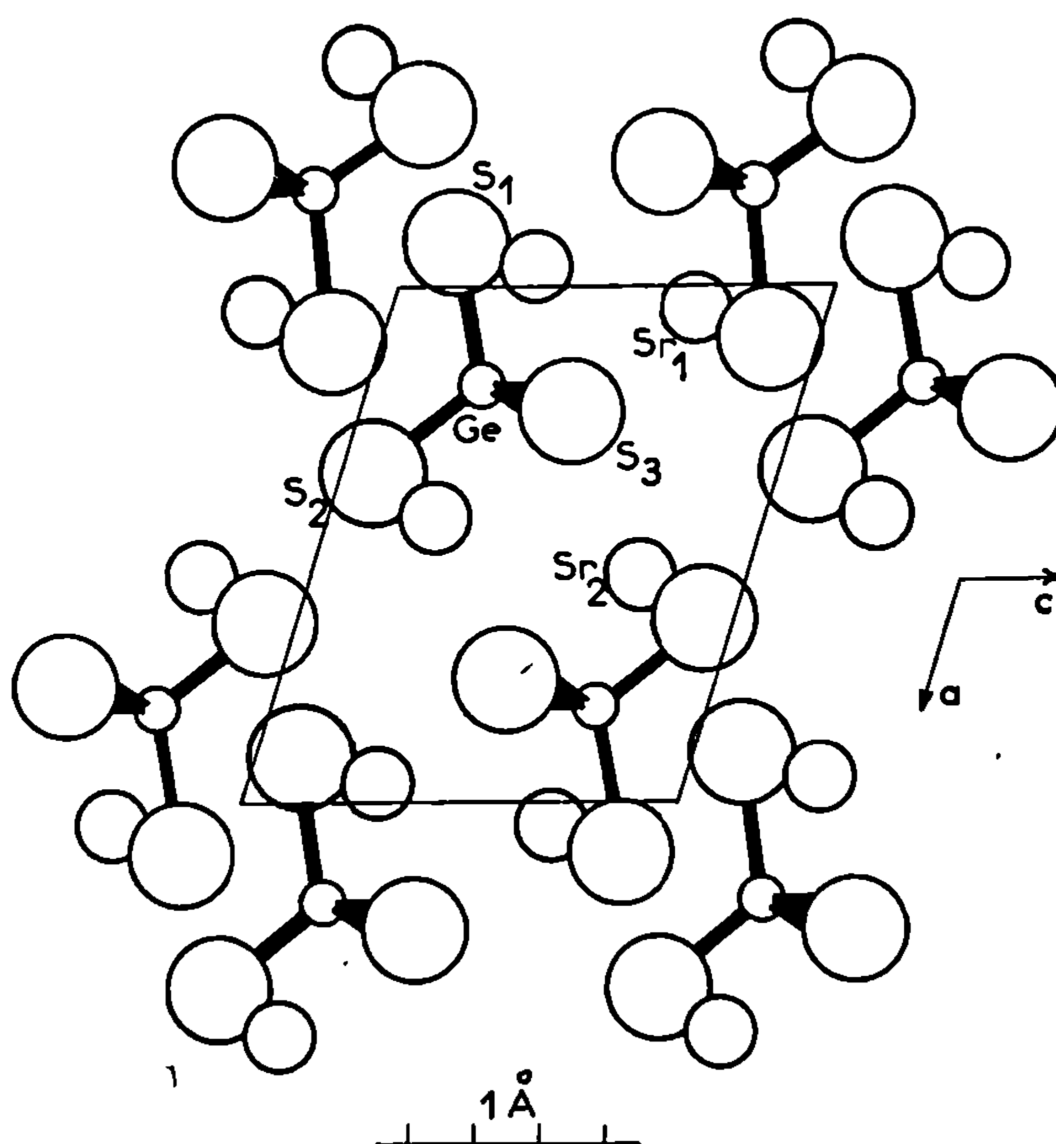
Les taches correspondant aux réflexions $h\,0\,l$-$h\,6\,l$ ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg et en utilisant la technique des films multiples. Les intensités, estimées visuellement par comparaison à une échelle d'intensités préparée à l'aide d'une réflexion convenable du cristal, ont été mises à l'échelle à l'aide du programme de calcul Scale ([2]).

Une fois ces réflexions corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation à l'aide du programme DATAP 2 ([2]) nous avons effectué une synthèse de Patterson tridimensionnelle.

Nous avons pu ainsi dérerminer les positions des atomes de strontium et de germanium. Une synthèse de Fourier avec la participation des électrons de ces atomes nous a alors permis de localiser les atomes de soufre.

Une série d'affinements de ces positions atomiques à l'aide du programme AFF 3 ([3]) a conduit à une valeur du facteur de véracité

$$R = \frac{\sum F_0 - |F_c||}{\sum F_0} = 0{,}11.$$



Le tableau I rassemble les positions atomiques des différents atomes du motif avec leur facteur d'agitation thermique isotrope.

Sur la figure nous avons schématisé la projection de la structure sur le plan (*a*, *c*).

Le tableau II présente les valeurs des principales distances et angles à l'intérieur du motif :

TABLEAU II.

Ge—S_1	2,206 (5) Å	S_1—Ge—S_2	115° 39 (19)
Ge—S_2	2,210 (4)	2 S_1—Ge—S_3	109.63 (11)
2 Ge—S_3	2,193 (3)	2 S_2—Ge—S_3	110.00 (11)
		S_3—Ge—S_3	101.28 (18)

Les deux atomes de strontium ont un environnement constitué par un polyèdre irrégulier composé de 8 atomes de soufre, les distances Sr-S étant comprises entre 2,96 et 3,55 Å.

(*) Séance du 25 mai 1970.

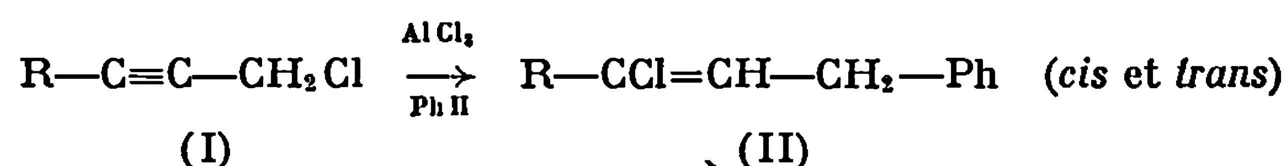
(1) M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 716.
(2) G. Lindgren (sous presse).
(3) J. Lapasset (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.*)

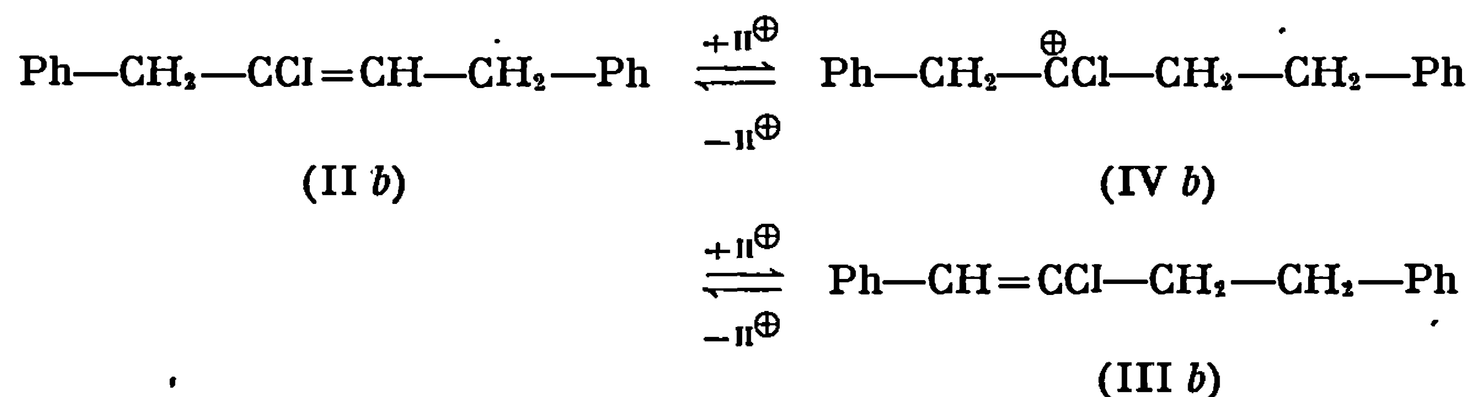
CHIMIE ORGANIQUE. — *Les chlorures propargyliques dans la réaction de Friedel et Crafts.* Note (*) de M. **René Gelin**, Mme **Suzanne Gelin** et M. **Daniel Pigasse**, présentée par M. Georges Champetier.

Les chlorures propargyliques R—C≡C—CH_2Cl réagissent sur le benzène en réaction de Friedel et Crafts avec formation intermédiaire de phényl-1 chloro-3 alcènes-2. Selon les conditions opératoires, ces chlorures vinyliques ou leurs produits de réaction sont isolés.

Les chlorures propargyliques ont été peu étudiés dans la réaction de Friedel et Crafts [(1), (2)]. Les composés R—C≡C—CH_2Cl avec R=Ph (I*a*), Ph—CH_2(I*b*), CH_3(I*c*), C_2H_5(I*d*), C_3H_7(I*e*), réagissent sur le benzène en présence d'$AlCl_3$, dans une première étape, avec formation de phényl-1 chloro-3 alcènes-2 *cis* et *trans* (II), dans des conditions opératoires douces :



Lorsque R = Ph—CH_2(I*b*), un deuxième chlorure vinylique (III *b*) est isolé ; il provient de l'isomérisation de (II*b*).



Une telle isomérisation a déjà été constatée entre le phényl-1 chloro-2 butène-1 et le phényl-1 chloro-2 butène-2(3).

Si la réaction est conduite à plus haute température ou si l'on introduit les chlorures vinyliques (II) préparés par ailleurs dans les mêmes conditions, dans une deuxième étape, selon la nature de R, les résultats suivants sont obtenus :

a. R = Ph; il se forme du triphényl-1.1.3 propène-1(tableau I);

b. R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, il y a cyclisation en alcoyl-3 indènes VI (tableau I);

c. R = Ph—CH_2; un mélange de composés est obtenu (tableau II); la composition de ce mélange varie avec la durée de la réaction. Il est constitué de benzyl-3 indène (VI*b*), benzylidèneindane (VII), phényl-1 dihydro-3.4 naphtalène (VIII), phényl-1 et phényl-2 tétrahydronaphtalènes (IX) et (X), phényl-1 et phényl-2 naphtalènes (XI) et (XII) et de benzyl-1 indane (XIII).

TABLEAU I.

$R—C\equiv C—CH_2Cl$.	Rdt.	Produits formés (*) $R—CCl=CH—CH_2—Ph$.		Rdt.	
R.	%.	*trans.* %.	*cis.* %.	%.	Produits formés (**).
CH_3 (I *c*)........	30	60	40	65	Méthyl-3 indène (VI *c*)
C_2H_5 (I *d*)........	35	40	60	75	Éthyl-3 indène (VI *d*)
C_3H_7 (I *e*).......	35	40	60	71	Propyl-3 indène (VI *e*)
Ph (I *a*).........	28	18	45 (***)	52	Triphényl-1.1.3 propène-1

(*) Réaction des chloro-1 alcynes-2 à 10°, solution 0,1 M d'halogénure dans le benzène, 0,03 M d'$AlCl_3$.

(**) Réaction à 40° des produits formés en (*).

(***) Dans ce cas il se forme aussi du diphényl-1.3 propyne (37 %).

TABLEAU II.

Produits formés.	% de produits formés. (*).	(**).	(***).
Diphényl-1.4 chloro-2 butène-2 *trans* (II *b*).......	20	–	19
Diphényl-1.4 chloro-2 butène-1 *cis* (III *b*)	7,5	–	5
Diphényl-1.4 chloro-2 butène-1 *trans* (III *b*)	17,5	–	12
Benzyl-3 indène (VI *b*)........................	1	11,5	4
Benzylidène-1 indane (VII)....................	–	3,5	–
Phényl-1 dihydro-3.4 naphtalène (VIII).........	1	5,5	4
Phényl-1 tétrahydronaphtalène (IX)............	2,5	5,5	3,5
Phényl-2 tétrahydronaphtalène (X).............	16	9	12,5
Phényl-1 naphtalène (XI).....................	4	27	10,5
Phényl-2 naphtalène (XII)....................	17,5	13	12
Benzyl-1 indane (XIII).......................	13	25	17,5

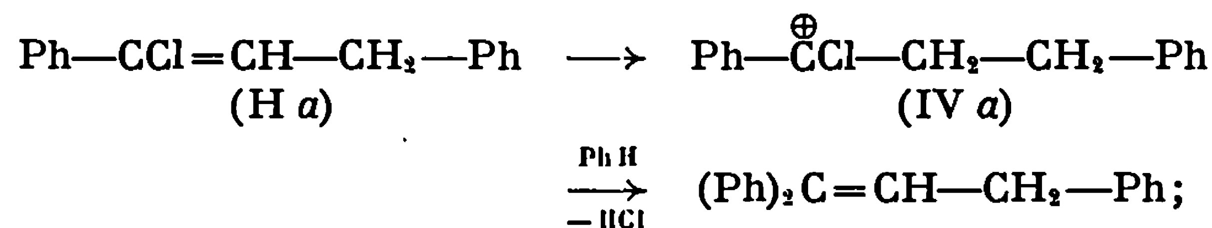
(*) Réaction de $PhCH_2C\equiv CCH_2Cl$ à 10°C, solution 0,1 M dans le benzène, $AlCl_3$ 0,03 M; temps de réaction : 15 mn; Rdt 28 %.

(**) Même solution que (*) mais à 40°C; temps de réaction : 30 mn; Rdt 33 %.

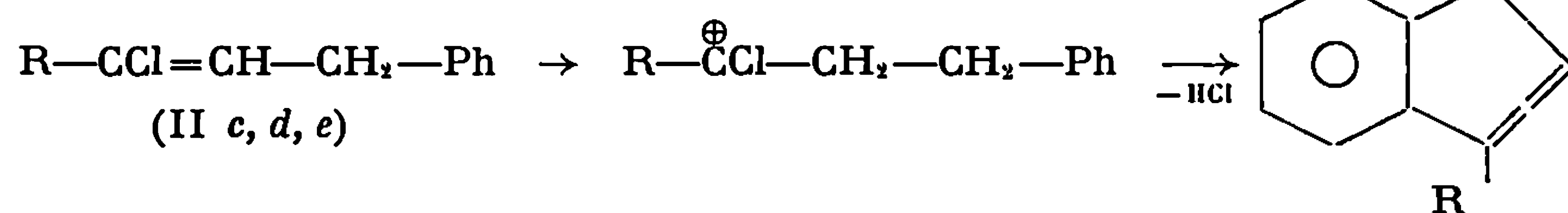
(***) Réaction de $PhCH_2CH=CClCH_2Ph$ à 40°C, solution 0,1 M dans le benzène, $AlCl_3$ 0,03 M; temps de réaction : 55 mn; Rdt 55 %.

Le carbocation chloré $R—\overset{\oplus}{C}Cl—CH_2—CH_2—Ph$ (IV) permet d'interpréter ces résultats. Un tel intermédiaire est invoqué dans la réaction du chlorure de vinyle et du méthyl-3 chloro-1 propène sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium [5]. Ce type de carbocation a été récemment mis en évidence par Olah [4]. Ce carbocation (IV) peut soit se phényler, soit se cycliser avec ou sans transposition.

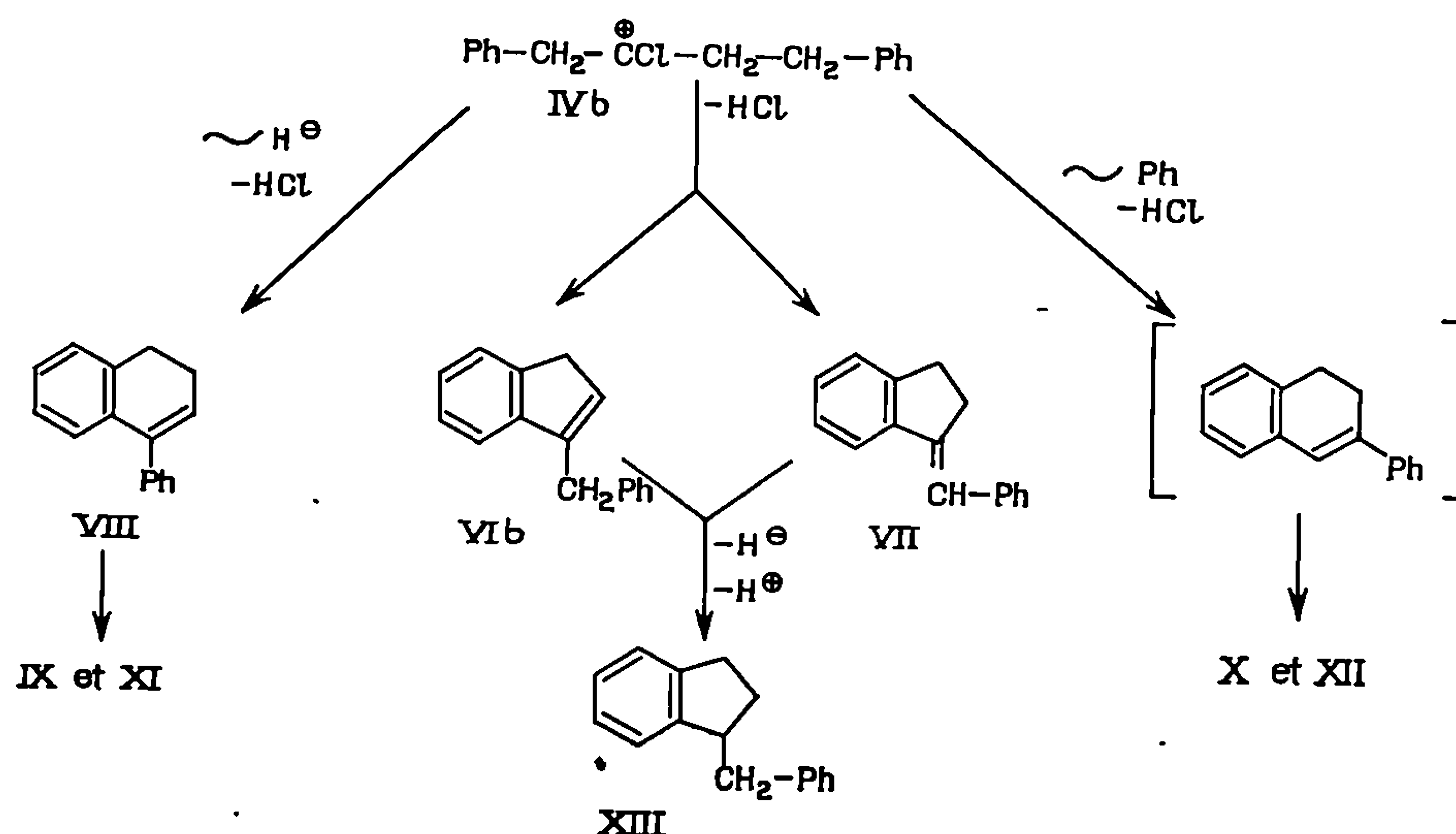
a. R = Ph :



b. R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7 :



c. R=Ph—CH_2 : La présence de dérivés naphtaléniques à côté de composés indaniques peut s'expliquer par la migration soit d'un ion hydrure, soit d'un groupe phényle. En vue de vérifier cette hypothèse le diphényl-1.4 butène-2 a été soumis à la réaction de Friedel et Crafts, les phényl-1 et phényl-2 tétrahydronaphtalènes sont obtenus dans le rapport 45/55, ce qui implique ces deux types de migrations. Les dihydronaphtalènes initialement formés à partir de (I*b*) ou (II*b*) se dismutent facilement [(6), (7)] et peuvent aussi servir de donneurs d'ions hydrures pour le benzylindène ou le benzylidène indane, ce qui explique la formation de benzylindane. Le mécanisme suivant est proposé :



(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) J. Colonge et Y. Infarnet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1916.

(2) R. M. Lagidze, N. R. Loladze, N. K. Iremadze, L. P. Chigogidze et A. I. Dvalishvili, *Soobshcheniya Akad. Nauk Gruzin S. S. R.*, 1959, p. 27; *C. A.*, 54, 1960, p. 8761.

(3) A. Zaki et Y. Iskander, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 68.

(4) G. A. Olah et M. B. Comisarow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 2955.

(5) R. Koncos et B. S. Friedman, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, édité par G. A. Olah, Interscience Publishers, New York, London, II, part. I, 1964, p. 301.

(6) J. Jacques et H. B. Kagan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 128.

(7) J. F. Quillet et J. Dreux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1259.

(Département de Chimie organique, Laboratoire de Chimie organique I. N. S. A., 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône.)

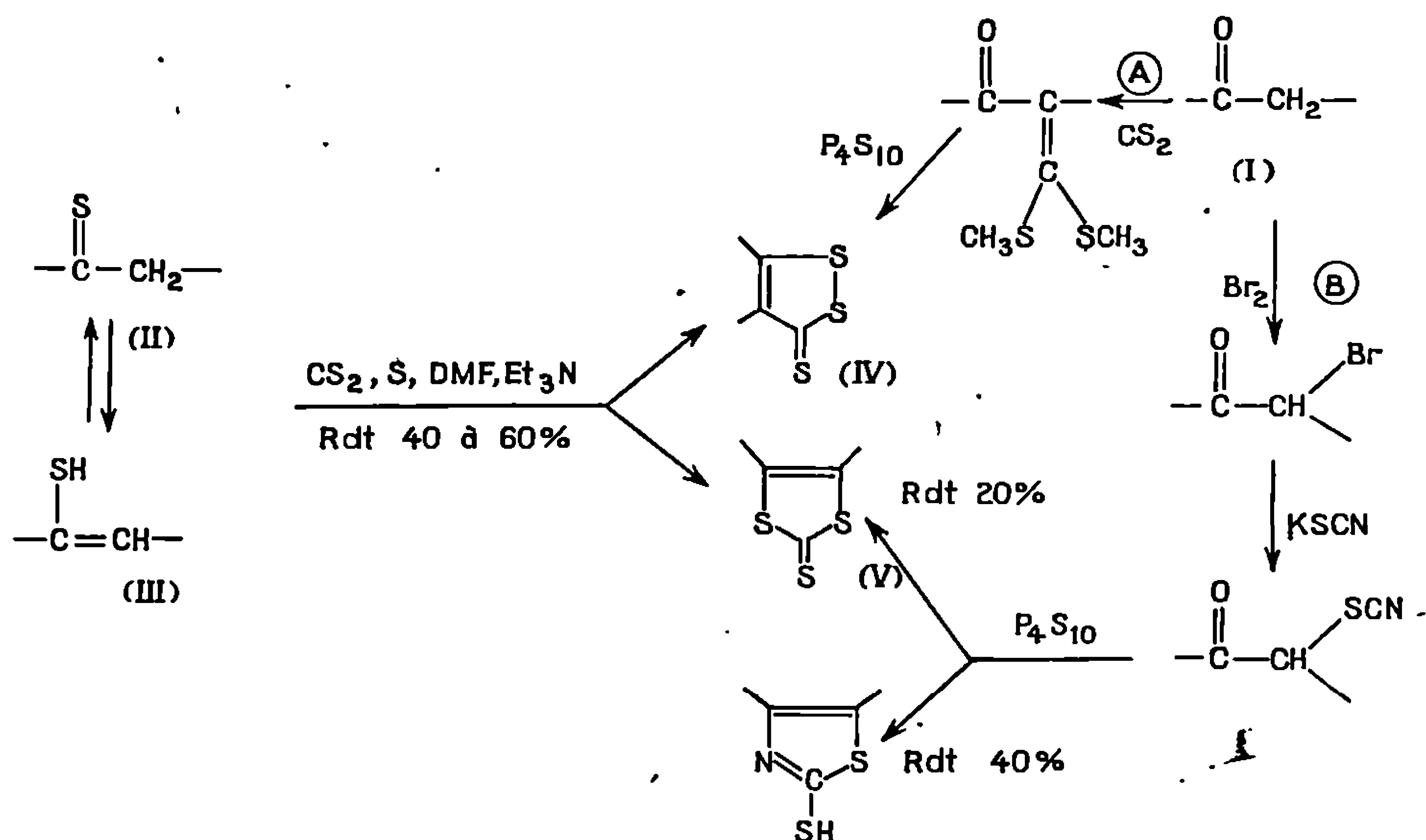
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de dithiole-*1.2 *thiones-*3 *et de dithiole-*1.3 *thiones-*2. Note (*) de MM. **René Couturier**, **Daniel Paquer** et **André Thuillier**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction simultanée du soufre et du sulfure de carbone sur des thiocétones ou des ènethiols aliphatiques conduit aux dithiole-1.2 thiones-3 et aux dithiole-1.3 thiones-2; ces dernières sont également obtenues par sulfuration des cétones α-thiocyanées.

Par réaction du soufre et du sulfure de carbone sur des énamines, des imines ou des alcynes, R. Mayer et K. Gewald ont montré qu'il y a formation d'un cycle dithiolique ([4]). K. Gewald a étudié un composé comportant un groupement thiocarbonyle, il fait réagir le mélange sulfure de carbone-soufre sur la cyanothioacétamide, dans la diméthylformamide en présence de triéthylamine et isole l'amino-5 cyano-4 dithiole-1.2 thione-3 ([1]).

Nous avons appliqué cette réaction aux thiocétones (II) et aux ènethiols (III) aliphatiques, composés décrits précédemment ([5]), et nous observons la formation, soit de dithiole-1.2 thiones-3 (IV), soit de dithiole-1.3 thiones-2 (V).

Tableau I.



Ces isomères ont également été synthétisés par deux autres méthodes :

— la première méthode conduit uniquement à la dithiole-1.2 thione-3 (IV), il s'agit de la fixation de CS_2 en α d'un groupement carbonyle, réaction suivie d'une sulfuration par P_4S_{10}, méthode A ([6]);

— la deuxième méthode conduit, à côté du mercapto-thiazole, à la dithiole-1.3 thione-2 (V) et consiste en la fixation de KSCN sur une cétone α bromée, réaction suivie d'une sulfuration par P_4S_{10}, méthode B. L'obtention

de composés du type (V) uniquement par cette méthode a été confirmée en préparant ces mêmes composés par la méthode de D. Leaver, II. Robertson et D. Mc Kinnon ([3]) (tableau I).

La réaction simultanée du soufre et du sulfure de carbone, à température ordinaire, dans le diméthylformamide, en présence de triéthylamine, sur l'heptanethione-4 (II *c*) et la diméthyl-2.6 heptanethione-4 (II *d*) (ou leurs isomères ènethiolisés) conduit aux dithiole-1.2 thiones-3 (IV *c*), solide, F 23° et (IV *d*), liquide rouge brun (au cours de ces deux réactions nous isolons conjointement un composé thiophénique). Dans des conditions analogues la diméthyl-3.3 butanethione-2 (II *a*) fournit uniquement la dithiole-1.3 thione-2 (V *a*), solide jaune serin, F 88°. La méthyl-2 pentane thione-3 (II *b*) (ou ses deux ènethiols isomères correspondants) fournit pour sa part les deux composés (IV *b*) et (V *b*).

TABLEAU II.

(IV) : dithiole-1.2 thione-3 (R_1, R_2) — (V) : dithiole-1.3 thione-2 (R_1, R_2)

			R. M. N. (*) δ exprimé en 10^{-6}.		
R_1.	R_2.	Composés.	Protons des CH_3.	Protons des CH_2 ou CH.	Hydrogène dithiolique.
Tert-butyle	H	(IV *a*)	1,43 s (9)	–	7,13 s (1)
		(V *a*)	1,33 s (9)	–	5,68 s (1)
Isopropyle	Méthyle	(IV *b*)	1,42 d (6) 2,17 s (3)	3,25 m (1)	–
		(V *b*)	1,25 d (6) 2,19 s (3)	3,16 m (1)	–
Propyle	Éthyle	(IV *c*)	1,03 t (6)	1,80 m (2) de 2,48 à 2,98 massif (4)	–
		(V *c*)	de 0,90 à 1,36 2 triplets (6)	1,67 m (2) de 2,41 à 2,65 massif (4)	–
Isobutyle	Isopropyle	(IV *d*)	1,05 d (6) 1,36 d (6)	2,80 d (2)	–
		(V *d*)	1,00 d (6) 1,24 d (6)	2,44 d (2)	–

(*) Les spectres de R. M. N. ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A-60, le TMS étant utilisé comme référence interne et le tétrachlorure de carbone comme solvant. Les singulets, doublets, triplets et multiplets sont désignés respectivement par les lettres s, d, t, et m. Les chiffres entre crochets correspondent au nombre de protons donnés par l'intégration.

Les dithiole-1.2 thiones-3 (IV) et les dithiole-1.3 thiones-2 (V), obtenues par réaction simultanée du soufre et du sulfure de carbone sur les thiocétones (II) [ou les ènethiols (III)] ont également été préparées par la méthode A pour les premières et par la méthode B pour les secondes.

De plus, les deux méthodes A et B fournissent le composé (IV *a*), solide, F 70° ([6]) d'une part, et les deux liquides (V *c*) et (V *d*) d'autre part.

Les composés (IV) et (V) ont été séparés et purifiés par C. P. V. sur une colonne de silicone SE 30 de 6 m chauffée entre 230 et 240° [à l'exception de (IV-*a*) et (V*a*) purifiés par cristallisation].

En comparant les spectres de R. M. N. des composés (IV) et (V) que nous avons préparés (tableau II) avec ceux publiés par P. S. Landis ([2]) nous pouvons vérifier que :

— le déplacement chimique δ d'un hydrogène du cycle dithiolique-1.3 ($5{,}7.10^{-6}$) est inférieur à celui d'un hydrogène situé en position 4 sur un cycle dithiolique-1.2 ($7{,}10$ à $7{,}40.10^{-6}$) lui-même inférieur à un hydrogène situé en position 5 sur le même cycle ($8{,}20$ à $8{,}50.10^{-6}$);

— les déplacements chimiques des protons d'un substituant R situé sur un cycle (V) (par exemple R = Me, $\delta = 2{,}19.10^{-6}$) ou en position 4 sur un cycle (IV) (R = Me, $\delta = 2{,}27.10^{-6}$) sont comparables; le déplacement demeurant plus important lorsque le substituant R est en position 5 (R=Me, $\delta = 2{,}68.10^{-6}$) sur ce même cycle (IV).

(*) Séance du 11 mai 1970.

([1]) K. GEWALD, *J. Prakt. Chem.*, 31, 1966, p. 214 et 32, 1966, p. 26.
([2]) P. S. LANDIS, *J. Chem. and Eng. Data*, 1966, p. 412.
([3]) D. LEAVER, H. ROBERTSON et D. MC KINNON, *J. Chem. Soc.*, 32, 1962, p. 5104
([4]) R. MAYER et K. GEWALD, *Angew. Chem.*, 7, 1967, p. 298.
([5]) D. PAQUER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3595.
([6]) A. THUILLIER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2187.

(Laboratoire associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, Esplanade de la Paix, 14-*Caen, Calvados.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de composés possédant l'enchaînement* —N=C—C=N—. Note (*) de MM. **Jean Pinson, Jean-Pierre Launay** et **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

Le but de la présente Note est de compléter les résultats que nous avons publiés antérieurement concernant la réduction électrochimique sur électrode de mercure de quinoxalines, d'une part ([1]) et, d'autre part, d'α-diimines à chaîne ouverte ou fermée ([2]).

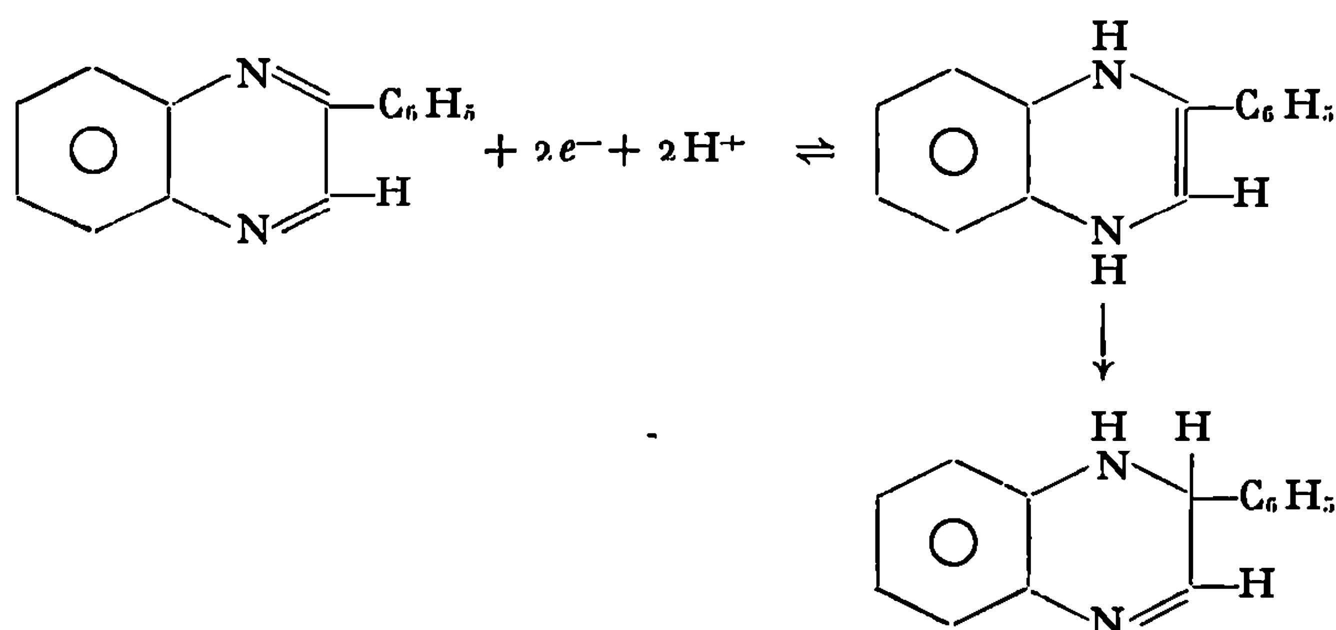
A. Quinoxalines. — Des électrolyses à potentiel contrôlé de six quinoxalines avaient permis d'isoler des dérivés dihydro-1.2, -3.4 ou -1.4 suivant les cas.

Afin d'éclaircir le mécanisme d'obtention des différents produits réduits, nous avons conduit des électrolyses sous argon de solutions diluées ($C = 10^{-3}$ M, $CH_3OH = 50$ %) et enregistré des polarogrammes au cours de l'électrolyse.

Ainsi, dans le cas de la phényl-2 quinoxaline **1**, composé type de la série, on observe à pH 7 (E = — 0,8 V/E. C. S.) l'apparition d'une vague anodique de $E_{1/2}$ égal à celui de la vague cathodique de **1**. Une fois l'électrolyse terminée, après passage d'environ 2 F, on réobtient intégralement le dérivé **1** si on laisse la solution à l'air; si, par contre, on garde la solution sous argon, on constate que la vague anodique diminue de hauteur et qu'il y a apparition simultanée de la vague cathodique de la dihydro-1.2 phényl-2 quinoxaline **2**. La vitesse de disparition de la vague anodique au profit de la vague cathodique de **2** varie d'une façon importante et complexe avec le pH : à pH 13,5 par exemple, elle est suffisamment rapide pour qu'on obtienne uniquement **2** une fois l'électrolyse terminée alors qu'à pH 11,9 en milieu eau-DMF, seule la vague anodique est présente à la fin de l'électrolyse; ceci nous a permis d'isoler le dihydro-1.4 phényl-2 quinoxaline **3** : 800 mg de **1** sont dissous dans 200 ml de solution aqueuse 0,2 M en $NaClO_4$, 0,3 N en NH_4OH et contenant 80 % de DMF. A la fin de l'électrolyse ($t = 0$°C; E = — 1,3 V; pH 11,9). On ajoute 300 ml d'eau soigneusement désoxygénée. Le produit qui précipite est filtré et recristallisé dans l'alcool dilué; Rdt 10 %. Ses propriétés montrent qu'il s'agit de **3** (en R. M. N. dans $CDCl_3$ $\delta_{H_3} = 6,6.10^{-6}$).

Les phénomènes que nous venons de décrire apparaissant pour les autres quinoxalines, on peut conclure que la réduction de ces dérivés aboutit,

par un processus biélectroniquc, à un composé dihydro-1.4 très oxydable qui se transpose en dérivé dihydro-1.2 ou -3.4 :



Remarque. — Des études polarographiques avaient conduit plusieurs auteurs ([3]) à admettre que la réduction électrochimique des quinoxalines dans la zone de pH 7-13 suivait un processus réversible. En polarographie classique, nous avons observé qu'effectivement les $E_{1/2}$ des vagues cathodiques et anodiques sont au même potentiel. En polarographie oscillographique ($C = 10^{-4}$ M) des balayages triangulaires de tension font apparaître un pic cathodique et un pic anodique de même hauteur. L'écart entre les potentiels des deux pics est très voisin de la valeur théorique d'un système réversible lorsque la vitesse de balayage est faible ($v = 0{,}02$ V.s^{-1}), cet écart s'accroît lorsque la vitesse de balayage augmente : $\Delta E = 70$ mV pour $v = 0{,}1$ V.s^{-1} et $\Delta E = 170$ mV pour $v = 1$ V.s^{-1}. Le système quinoxaline-dihydro-1.4 quinoxaline est donc un système quasi réversible.

B. Dihydro-5.6 pyrazines. — Les polarogrammes de ces dérivés semblent correspondre à un processus biélectronique ([2]). Ceci est confirmé par des électrolyses en solution diluée sous argon ($C = 2.10^{-3}$ M; CH_3OH 50 %; $t = 20°C$; $E = -0{,}9$ V à pH 7 et $-1{,}3$ V à pH 13). Comme précédemment, on observe, à la fin des électrolyses la présence d'une vague anodique de 2 F. Toutefois le $E_{1/2}$ de la vague anodique est plus positif que celui de la vague cathodique du produit de départ : ainsi, dans le cas de la diphényl-2.3 dihydro-5.6 pyrazine 4, les $E_{1/2}$ des vagues anodiques sont $-0{,}37$ V à pH 7 et $-0{,}45$ V à pH 13 alors que ceux des vagues cathodiques de 4 sont $-0{,}44$ V à pH 7 et $-0{,}95$ à pH 13. Si on laisse les solutions électrolysées à l'air, on obtient intégralement les produits de départ.

Des électrolyses de 3 effectuées en solutions concentrées ont permis d'isoler le produit de réduction, la tétrahydro-1.2.3.4 diphényl-5.6 pyrazine 5 : 1,3 g de 4 sont dissous dans 200 ml de solution aqueuse 0,1 N en NaOH et contenant 40 % d'éthanol (pH 12,9). L'électrolyse est conduite

à E = — 1,4 V et 20°. Le solide jaune qui précipite au cours de l'électrolyse est 5 (F 106°; Rdt 70 %) comme le montrent l'analyse et les données spectrales. Mis en solution 5 donne la même vague anodique que celle obtenue par électrolyse d'une solution diluée de 4.

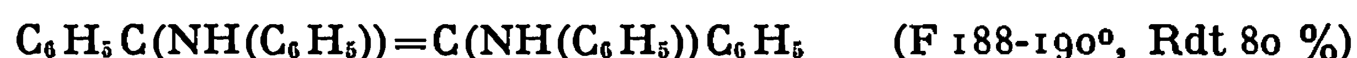
C. α-DIIMINES. — Nous avions préparé par réduction électrochimique du benzile bis-cyclohexylimine, l'ènediamine



$C_6H_5C(NH(C_6H_{11}))=C(NH(C_6H_{11}))C_6H_5$ (²).

Nous avons étudié la réduction électrochimique de deux autres di-imines : le benzile dianil 6 et le diacétyle dianil 7. Tous deux présentent une vague cathodique de 2 F de $E_{1/2}$ variant avec le pH : pour 6 $E_{1/2}$ = — 0,55 V à pH 7 et — 1,05 V à pH 13. Des électrolyses en solution diluée ($C = 10^{-3}$ M; CH_3OH, 75 %; t = 20°C) effectuées à différents pH montrent qu'il s'agit d'un processus biélectronique. Les produits de réduction donnent une vague anodique de $E_{1/2}$ nettement plus positifs que ceux des vagues cathodiques de 6 et 7 : pour 6 $E_{1/2}$ = — 0,18 V à pH 7 et — 0,52 V à pH 13. Si le produit de réduction de 6 ne se transpose pas en solution, il n'en est pas de même de celui de 7, la vague anodique disparaissant rapidement à pH 7, plus lentement à pH 13. Laissé à l'air, le produit de réduction de 6 redonne intégralement 6.

Des électrolyses préparatives de 6 en milieu neutre (E = — 1,8 V) ou alcalin (E = — 1,9 V) effectuées dans les mêmes conditions que pour 4 conduisent au bis-(N-phénylamino)-1.2 stilbène 8,



$C_6H_5C(NH(C_6H_5))=C(NH(C_6H_5))C_6H_5$ (F 188-190°, Rdt 80 %)

dont la structure est démontrée par ses propriétés spectroscopiques et son polarogramme (vague anodique). Le désylanilaniline dont la structure était discutée (⁴) étant identique à 8 est donc une ènediamine.

Par contre, une électrolyse préparative de 7 en milieu alcalin (E = — 1,6 V, pH 13,7) ne fournit pas l'ènediamine correspondante, mais un produit de transposition de formule



$CH_3C(=NC_6H_5)—CH—(NHC_6H_5)CH_3$ (F 70°, Rdt 65 %).

CONCLUSION. — La réduction électrochimique des trois classes de composés étudiés donne des résultats du même type que l'on peut attribuer à la présence de l'enchaînement $—N{=}\underset{|}{C}—\underset{|}{C}{=}N—$: en effet, dans tous les cas on observe la réduction selon un processus biélectronique (quasi réversible pour les quinoxalines, irréversible pour les autres composés) en dérivés possédant l'enchaînement $—NH—\underset{|}{C}{=}\underset{|}{C}—NH—$ facilement

oxydables. Ces composés sont susceptibles de se transformer en dérivés possédant l'enchaînement —NH—CH—C=N—, lorsque, semble-t-il, le produit transposé est plus conjugué que le produit de réduction primaire.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) J. Pinson et J. Armand, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 269.

(2) J. Pinson et J. Armand, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1081.

(3) G. Sartori et C. Furlani, *Annali di chimica*, 45, 1955, p. 251; M. P. Strier et J. C. Cavagnol, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4331; T. Wasa et S. Musha, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 1617.

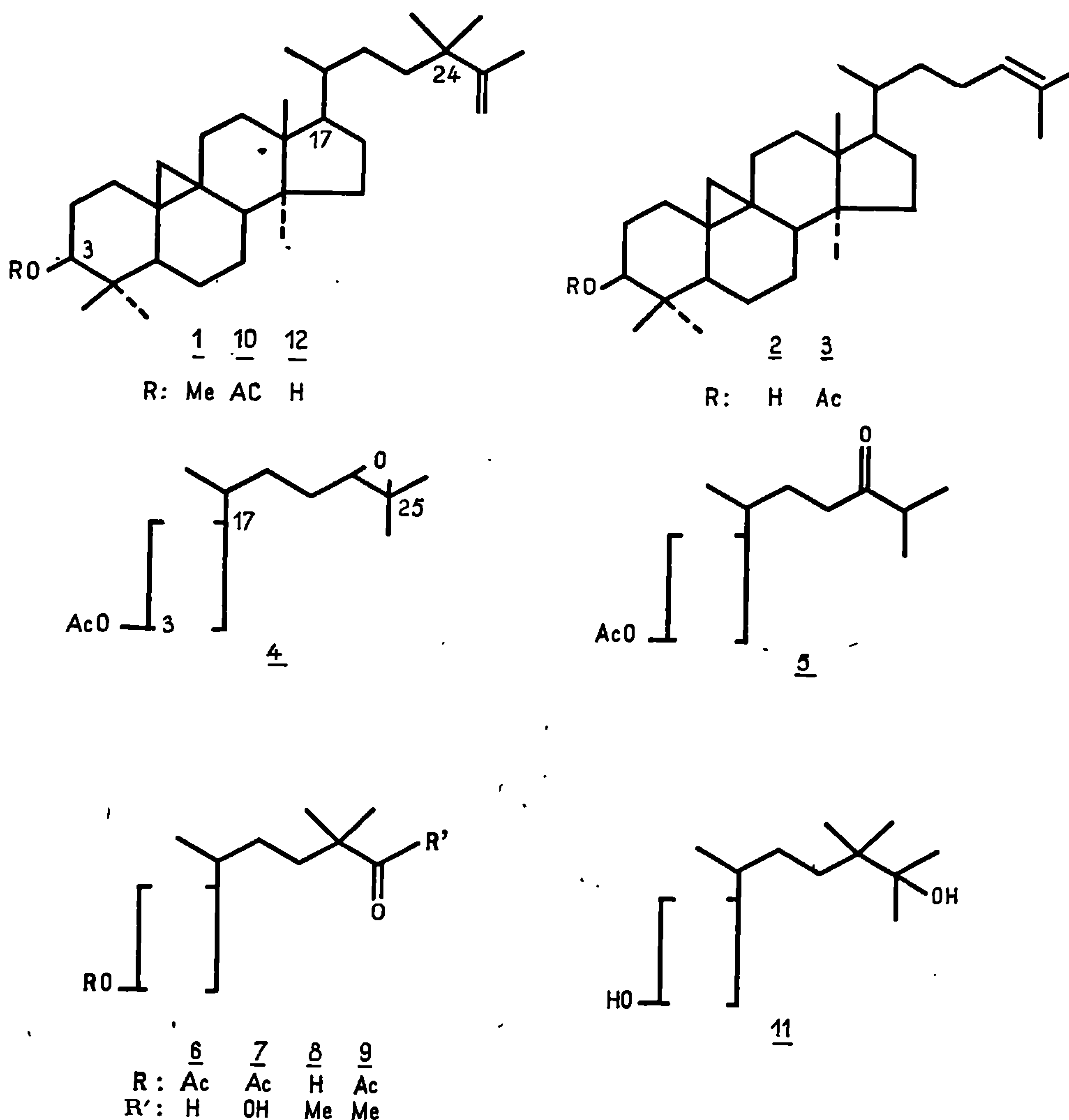
(4) P. L. Julian E. W. Meyer, A. Magnani et W. Cole, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, p. 1023.

(*Laboratoire de Chimie Organique Structurale et Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse partielle de la cyclonéolitsine à partir du cycloarténol.* Note (*) de MM. **Rafael Labriola** ([1]) et **Guy Ourisson**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'aldéhyde 6, obtenu à partir de l'époxyde de cycloarténol, a permis la synthèse de la cyclonéolitsine 1.

La structure, tout récemment établie ([2]) de la cyclonéolitsine 1 présente deux particularités intéressantes. C'est un éther méthylique en C-3 [comme plusieurs triterpènes pentacycliques isolés de Graminées ([3]); mais la plante qui contient la cyclonéolitsine, *Neolitsea dealbata* R. Br. Merr., est une



Lauracée], et surtout sa chaîne latérale, doublement méthylée en C-24, représente une variante jusqu'ici unique des chaînes triterpéniques usuelles.

Nous avons réalisé la synthèse partielle de la cyclonéolitsine à partir du cycloarténol 2.

Le mélange des deux époxydes 24 ξ : 25, 4, obtenu par action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur l'acétate de cycloarténylе 3 ([4]), traité par le tétrachlorure d'étain dans le benzène ([5]), subit deux transpositions concurrentes. On isole l'acétate de céto-24 cycloartanyle 5, et l'aldéhyde isomère 6 ([6]), F 147,5-148°,5, $[\alpha]_D + 56°$. L'oxydation de ce dernier (Ag_2O) donne l'acide 7, qui est ensuite traité par le méthyl-lithium ([7]). Le produit *majeur* est la méthyl-cétone cherchée 8, dont nous n'avons pas su réaliser la condensation avec le méthylène-triphénylphosphorane sur l'acétate correspondant 9 pour donner le produit 10 ([8]). Ce dernier a cependant été obtenu à partir du produit *mineur* de la réaction du méthyl-lithium sur l'acide 7, le diméthylcarbinol 11, par acétylation en 3 puis déshydratation ($POCl_3$-Py). Le même diméthylcarbinol a également été obtenu par réaction de l'*ester méthylique* de l'acide 7 avec le méthyl-lithium.

L'alcool 12 a enfin été O-méthylé en 3 (NaH, CH_3I) pour donner un produit, F 168-170°, *identique en tout point* avec l'échantillon de cyclonéolitsine que nous avait envoyé le Docteur W. C. Taylor (F, R_f sur plaque de silice, co-injection en chromatographie gazeuse, infrarouge).

L'alcool triterpénique 12, F 182,5-184°,5, $[\alpha]_D + 48°$ n'a pas encore été décrit à l'état naturel, non plus que les stérols qui en dériveraient éventuellement par déméthylation en 4 et 14. Leur découverte ultérieure ne devrait causer aucune surprise; la biosynthèse pourrait en réserver !

(*) Séance du 20 avril 1970.

([1]) Boursier post-doctoral du Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Técnicas de la República Argentina.

([2]) E. Ritchie, R. G. Senior et W. C. Taylor, *Austr. J. Chem.*, 22, 1969, p. 2371.

([3]) T. Ohmoto et S. Natori, *Chem. Comm.*, 1969, p. 601 et références citées dans cet article.

([4]) G. Ponsinet, G. Ourisson et G. Charles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4453.

([5]) Mode opératoire mis au point dans la série de l'euphol, par le Docteur L. Mukam (*Thèse de 3e cycle*, Strasbourg, 1969), et que nous avons également utilisé dans la série du lanostérol. La même transposition, dans cette dernière série, vient également d'être décrite, avec BF_3 comme catalyseur : L. H. Briggs, J. P. Bartley et P. S. Rutledge, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1237.

([6]) Tous les produits décrits présentent des propriétés spectrales (notamment en R. M. N.) en accord avec les formules indiquées.

([7]) D. A. van Dorp et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 65, 1946, p. 338.

([8]) G. Wittig et U. Schöllkopf, *Chem. Ber.*, 87, 1964, p. 1318.

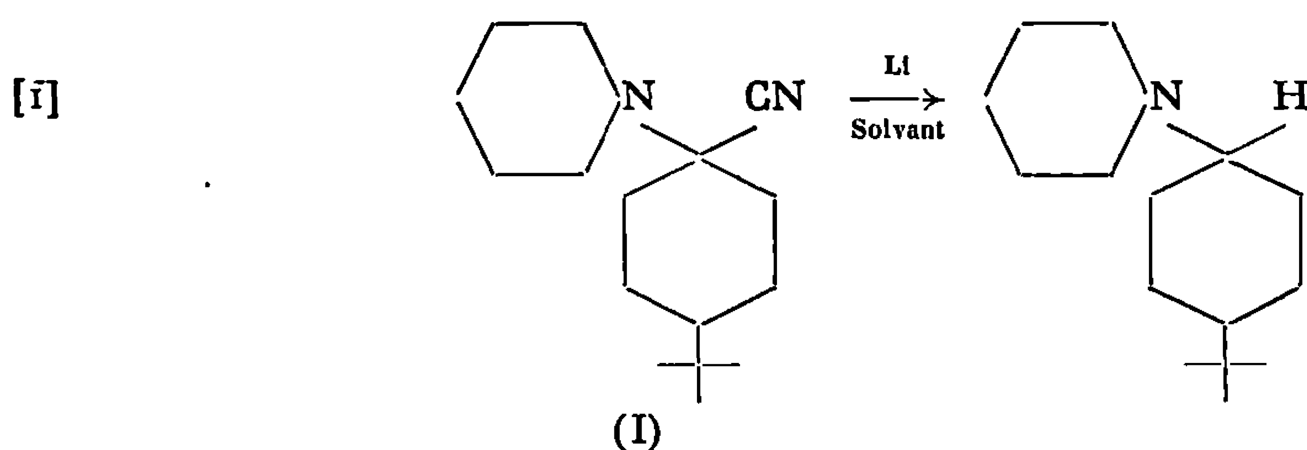
(*Laboratoire associé n° 31,*
Institut de Chimie,
Esplanade, 67-Strasbourg,
Bas-Rhin.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stéréochimie de la réduction des α-aminonitriles par les métaux alcalins.* Note (*) de MM. **Claude Fabre** et **Zoltan Welvart**, présentée par M. Maurice Marie Janot.

La réduction hydrogénolytique des deux isomères du pipéridino-1 cyano-1 *t*.butyl-4 cyclohexane par le lithium a permis d'établir que dans cette réaction, il se forme intermédiairement, un organométallique aminé avec rétention de configuration.

Si la réduction hydrogénolytique par les métaux alcalins a fait l'objet de nombreux travaux ([1]), par contre la stéréochimie de cette réaction n'a été que peu examinée [([2]), ([3]), ([4])]. Aussi nous a-t-il paru intéressant d'étudier cette question dans le cas d'une réaction déjà connue : la coupure hydrogénolytique des α-aminonitriles [([5]), ([6])]. Dans la présente Note, nous allons rapporter les résultats obtenus lors de la réduction des deux isomères *seq trans* et *seq cis* de l'α-aminonitrile (I) ([7]) par le lithium, le solvant étant soit le tétrahydrofuranne, soit l'ammoniac liquide, réaction qui conduit à un mélange d'amines *cis* et *trans* (réaction [1]).

[1]

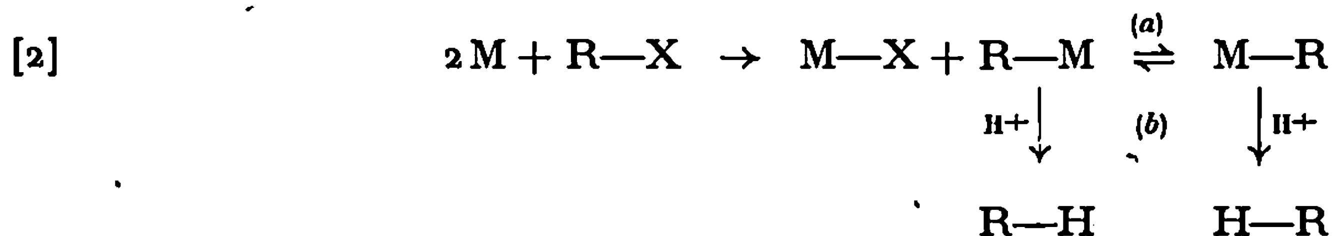


Il est à noter que la réaction suit un cours différent suivant le solvant. Dans l'ammoniac, elle est rapide et donne des rendements théoriques; au contraire, dans le tétrahydrofuranne, il se forme un complexe stable entre le métal et l'α-aminonitrile et même après chauffage prolongé le rendement de la réduction n'est que de 50 %.

Les résultats stéréochimiques obtenus sont les suivants : à partir de l'aminonitrile *seq trans* le rapport d'amines *trans/cis* est de 99/1 dans le tétrahydrofuranne et de 98/2 dans l'ammoniac liquide, tandis que pour l'aminonitrile *seq cis* ce même rapport est de 35/65 dans le tétrahydrofuranne et de 75/25 dans l'ammoniac liquide ([7]). Dans les deux solvants, la réduction des deux aminonitriles isomères conduit donc à des résultats stéréochimiques différents, mais dans tous les cas la réduction a lieu avec une rétention plus ou moins importante de la configuration.

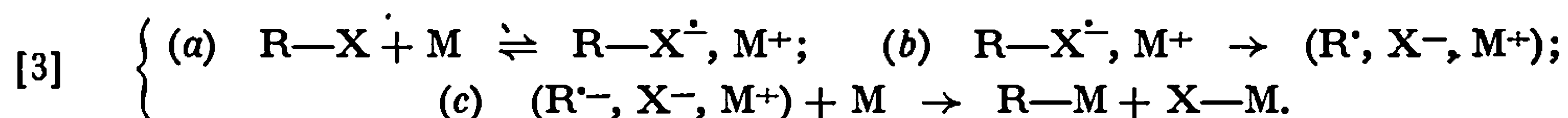
Ces résultats stéréochimiques sont explicables par un mécanisme analogue à celui proposé pour la réduction des halogénures d'alcoyle, mécanisme

qui implique la formation intermédiaire avec rétention de configuration d'un organométallique (schéma [2]) ([3], [4])]. Le bilan stéréochimique de cette réaction est cependant fonction des différences entre la vitesse de racémisation de l'organométallique (réaction [2 *a*]) et sa vitesse de protonation (réaction [2 *b*]) [([2]), ([9])].



$$[2]\qquad 2M + R{-}X \rightarrow M{-}X + R{-}M \underset{}{\overset{(a)}{\rightleftharpoons}} M{-}R;\quad R{-}M \xrightarrow{H^+} R{-}H,\quad M{-}R \xrightarrow{H^+} H{-}R\ (b)$$

Pour expliquer la formation intermédiaire avec rétention de configuration de l'organométallique, nous proposons le schéma réactionnel suivant (schéma [3]).



$$[3]\quad \begin{cases} (a)\ R{-}X + M \rightleftharpoons R{-}X^{\cdot -}, M^+; \quad (b)\ R{-}X^{\cdot -}, M^+ \rightarrow (R^{\cdot}, X^-, M^+); \\ (c)\ (R^{\cdot -}, X^-, M^+) + M \rightarrow R{-}M + X{-}M. \end{cases}$$

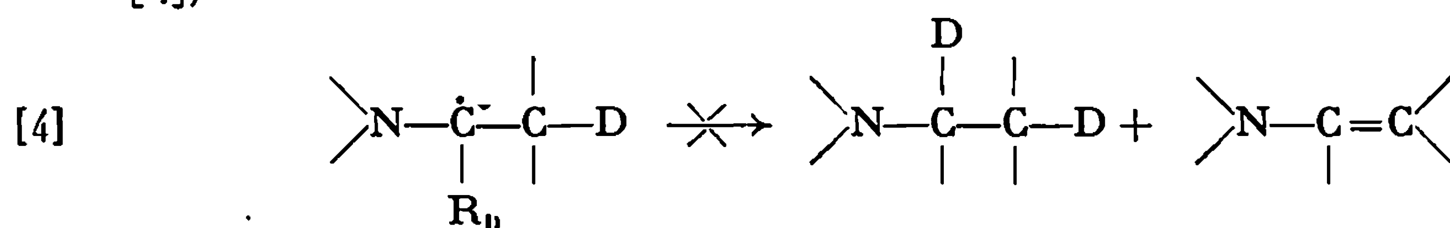
Les deux premières étapes de ce schéma : *a* et *b* sont analogues à celles proposées pour les réactions de couplage entre un halogénure et un organométallique ([10]) et sont en accord avec nos résultats antérieurs ([6]) d'après lesquels la réduction des α-aminonitriles $\left(R{-}X = \rangle N{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}CN\right)$ a lieu par transfert successif de deux électrons. L'étape *a* rend compte également du fait que dans le tétrahydrofuranne il se forme une combinaison stable métal-α-aminonitrile.

La deuxième étape *b* serait la rupture de la liaison R—X (X=CN) rupture conduisant à un radical R˙ $\left(R = \rangle N{-}C\langle\right)$. En effet, il est connu que la rupture de la liaison R—X par les métaux alcalins lorsque R est tertiaire, conduit à un radical R˙ [([10]), ([11])].

La dernière étape *c*, capture d'un électron par ce radical R˙, est une étape rapide ([1]). L'arrivée du second électron a lieu par l'intermédiaire de la paire d'ions M^+CN^-. De tels transferts d'électrons par l'intermédiaire de paires d'ions sont connus dans les systèmes Redox ([12]). Du fait de la très grande vitesse de la recombinaison radical électron, l'arrivée de ce second électron a lieu avant que la paire d'ions M^+CN^- ne se soit séparée du radical R˙ et ainsi l'électron arrive du côté où se trouve la paire d'ions M^+CN^-. La rétention de configuration observée serait donc due au rôle orienteur de cette paire d'ions et n'impliquerait pas nécessairement, comme cela a été proposé récemment, une configuration sp^3 du radical R˙ ([4]).

Par suite de la très grande vitesse de cette étape *c*, le radical R˙ n'arrache pas un hydrogène au solvant ([11]) et ne se dismute pas tout au moins dans ces conditions. En effet, nous avons montré que, lors de la réduction d'un

α-aminonitrile deutérié sur le carbone 2, conduisant donc intermédiairement à un radical $R_D^{\bullet}$, on n'isole pas une amine deutériée sur le carbone 1 (réaction [4]).

[4] 

En conclusion, le présent travail montre que la rétention de configuration observée lors de la formation de l'organométallique aminé intermédiaire doit être attribuée à l'effet orienteur de la paire d'ions M^+CN^- sur le transfert d'électrons et à la très grande vitesse de la réaction de recombinaison radical électron.

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, Ed. W. A. Benjamin, 1965, p. 71 et suiv.; H. Smith, *Organic Reactions in Liquid Ammonia*, vol. 1, part 2 dans la série de *Chemistry in non ionizing solvants*, Ed. G. Jander, H. Spandau et C. C. Addison, Interscience, 1963, p. 156.

(2) D. H. R. Barton et C. H. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3045.

(3) P. E. Verkade, K. S. de Vries et B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim.*, 83, 1964, p. 3671.

(4) J. Jacobus et D. Pensak, *Chem. Comm.*, 1969, p. 400; M. J. S. Dewar et J. M. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3652.

(5) L. A. Walker et S. M. Mc Elvain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1614; H. Thies, H. Schönenberger et P. K. Qasba, *Archiv der Pharmazie*, 302, 1969, p. 610; H. Thies, H. Schönenberger et P. K. Qasba, *Archiv der Pharmazie*, 302, 1969, p. 897.

(6) C. Fabre et Z. Welvart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2620.

(7) L'isomère *seq trans* peut être obtenu à l'état pur (J. Alléon-Aimi, D. Cabaret, J. P. Mazaleyrat et Z. Welvart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4235) tandis que l'isomère *seq cis* contient toujours une certaine proportion, environ 20 %, de l'isomère *seq trans* (J. M. Kamenka, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1620). Les résultats de la réduction de l'isomère *cis* sont donc corrigés. La nomenclature utilisée est celle de Cahn, Ingold et Prelog [*voir* à ce sujet (8) et réf. citées].

(8) J. Weill-Raynal, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 393.

(9) J. W. Huffmann et J. T. Charles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6486; S. D. Darling, O. N. Devgan et R. E. Cosgrove, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 696.

(10) F. Garst et J. T. Barbas, *Tetr. Letters*, 1969, p. 3125 et références citées; E. Grovenstein et R. W. Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4850.

(11) J. F. Garst, P. W. Ayrest et R. C. Lamb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4260.

(12) J. Halpern, *Quart. Rev.*, 1961, p. 207.

Groupe de Recherches, n° 12,
C. N. R. S.,
94-*Thiais, Val-de-Marne*)

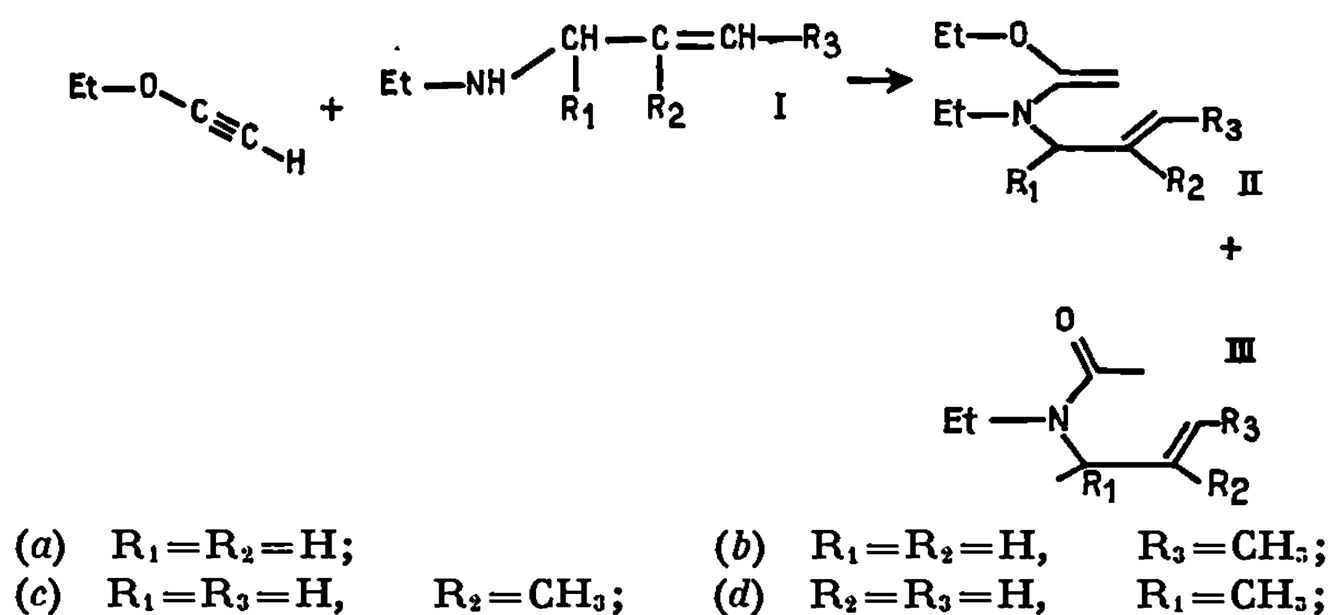
CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement thermique d'O—N-acétals de cétènes diversement insaturés. Sigmatropie (3-3) autour d'un atome d'oxygène ou d'azote.* Note (*) de MM. **Jean Corbier, Pierre Cresson** et **Pierre Jelenc**, présentée par M. Henri Normant.

On décrit l'obtention de divers O—N-acétals de cétènes présentant à l'oxygène ou à l'azote un radical allylique ou propargylique. Les sigmatropies (3-3) de tels systèmes sont étudiées et conduisent aux imino-éthers et amides éthyléniques ou alléniques correspondants. Les α-chloroénamines se révèlent être des agents de synthèse particulièrement utiles.

Quelques auteurs [(1), (2)] ont décrit récemment et appliqué en synthèse les réactions sigmatropiques de quelques O—N-acétals de cétènes. La transposition affecte en général l'oxygène. Il est reconnu que la même réaction est plus difficile à réaliser si elle met en œuvre un atome d'azote (3).

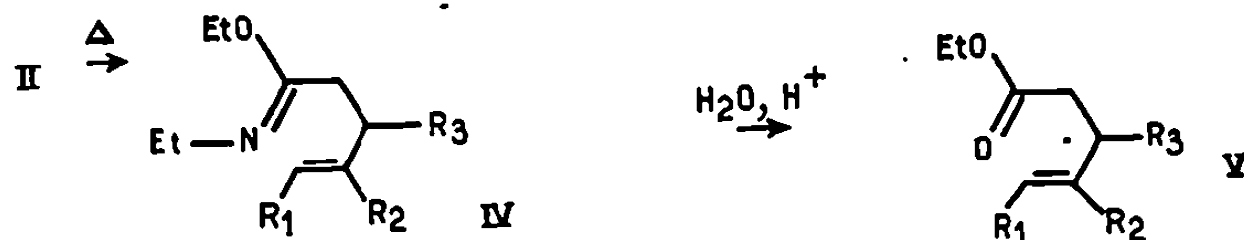
L'addition d'alcools insaturés aux ynamines (2) conduit à un réarrangement spontané des O—N-cétals de cétène formés.

Parallèlement l'addition d'amines insaturées (I) à l'éthoxy-éthyne conduit à des O—N-cétals de cétènes (II), stables à température ordinaire. Celle-ci peut être réalisée sans solvant, avec un excès d'éther acétylénique. Les adduits étant très sensibles à l'eau et l'addition elle-même (4) pouvant conduire à l'amide (III), les composés (II) n'ont pu être obtenus purs mais sont toujours souillés d'amide.



(*a*) $R_1=R_2=H$; (*b*) $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3$;
(*c*) $R_1=R_3=H$, $R_2=CH_3$; (*d*) $R_2=R_3=H$, $R_1=CH_3$;

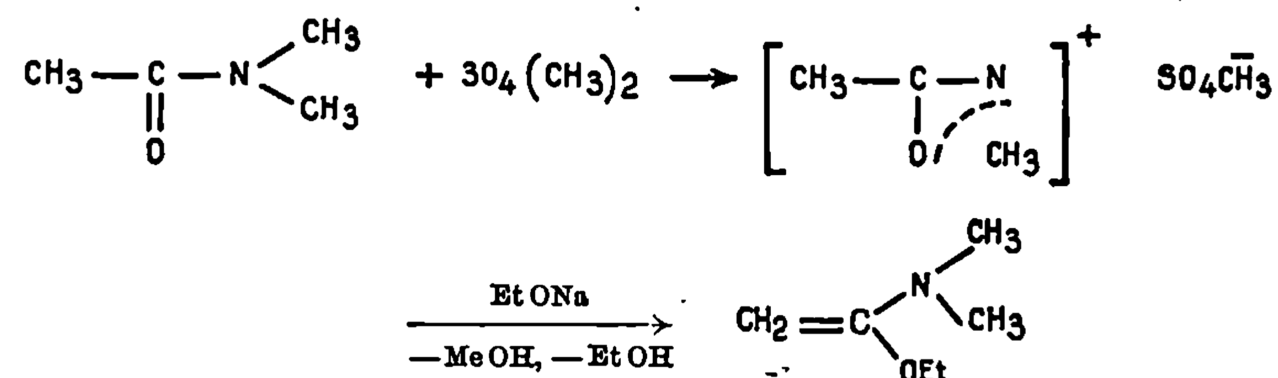
Le mélange (II) + (III), chauffé en tube scellé à 180° pendant une nuit conduit à (III) + (IV), la transformation (II) → (IV) apparaissant quantitative.



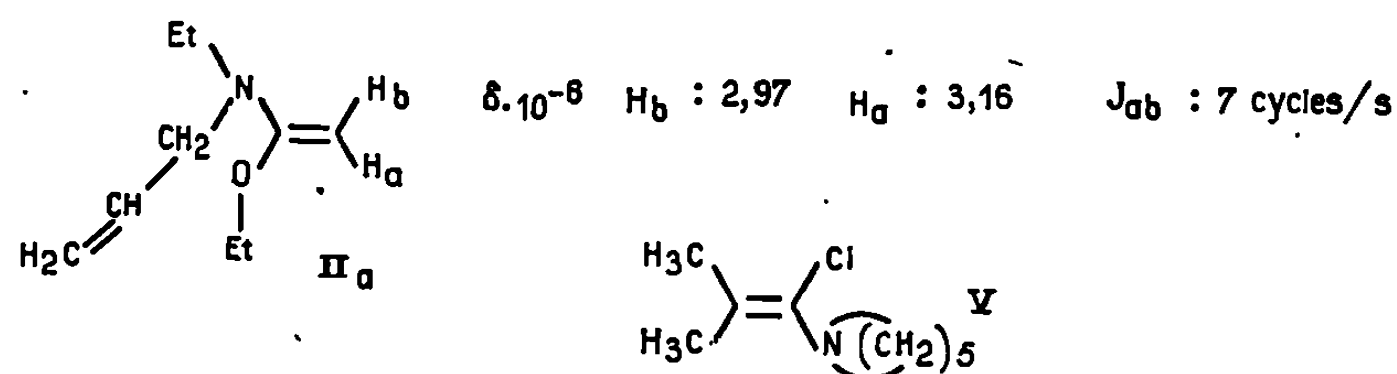
L'hydrolyse de (IV) conduit aux esters (V), dérivés de l'acide allylacétique.

La transposition est suivie très nettement en infrarouge, la bande C=C très intense de l'O—N-acétal passant de 1620-1630 cm^{-1} à 1675-1680 cm^{-1} très forte également, due à C=N—.

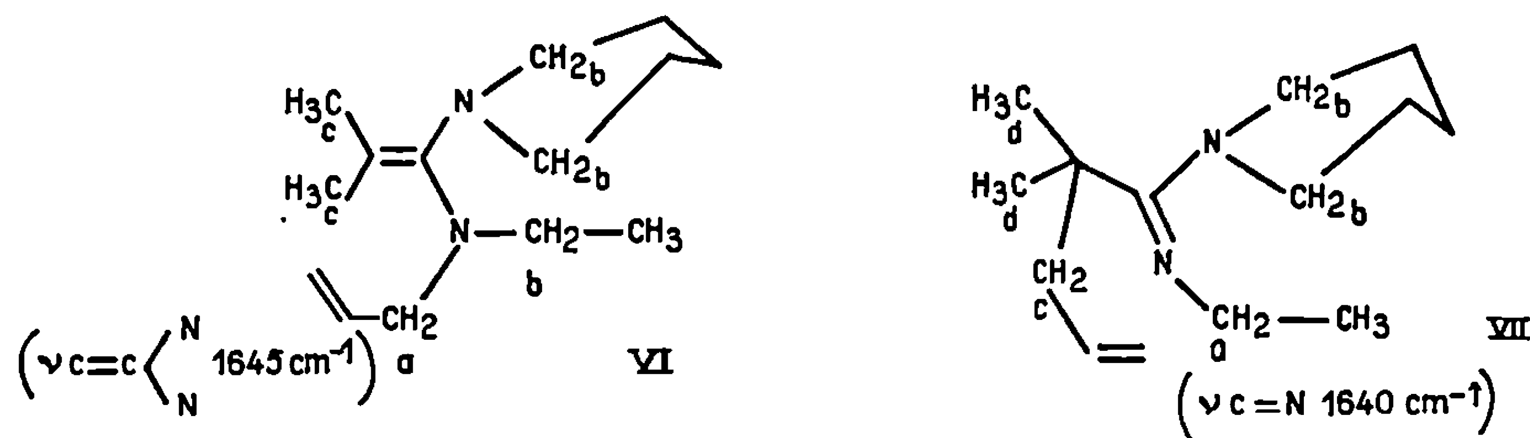
Il est possible d'obtenir les cétals (II) à partir des amides insaturés (III) en leur appliquant la réaction de Bredereck [5].



L'adduit (II *a*) (É$_{15}$ 65; n_D^{23} 1,4510) est ainsi obtenu pur, à partir de (III *a*) et conduit, après chauffage à 180° en tube scellé, pendant une nuit, à (IV *a*).



Les N—N-acétals de cétènes sont d'un accès moins aisé. Nous avons pensé les obtenir de façon univoque, par substitution nucléophile des chloroénamines (V), récemment décrites par Ghosez [6].



Singulets ou massifs centrés à

$\delta(10^{-6})$ de (VI) (CH_{3_c} : 1,51; CH_{3_c} : 1,53; CH_{2_b} : 2,85; CH_{2_a} : 3,4)
de (VII) (CH_{3_d} : 1,2; CH_{2_c} : 2,43; CH_{2_b} : 2,82; CH_{2_a} : 3,4).

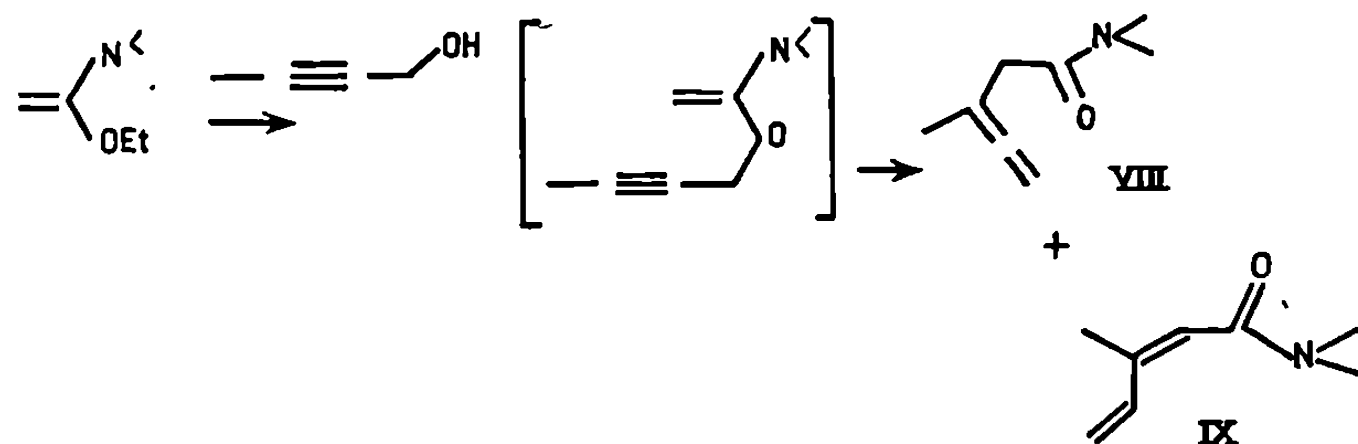
Le cétal (VI) donne quantitativement l'amidine (VII), après un chauffage de 4 h à 200°.

Le N—N-cétal obtenu de la même façon avec l'éthyl, γ-méthallylamidure de lithium ne conduit que partiellement à l'amidine correspondante.

Nous avons pensé également atteindre certains O—N-acétals de cétènes par l'action d'ols propargyliques sur les cétals de Bredereck, plus accessibles que les ynamines.

L'échange (après addition) du propargylol ne se fait pas et ne conduit qu'à des résines.

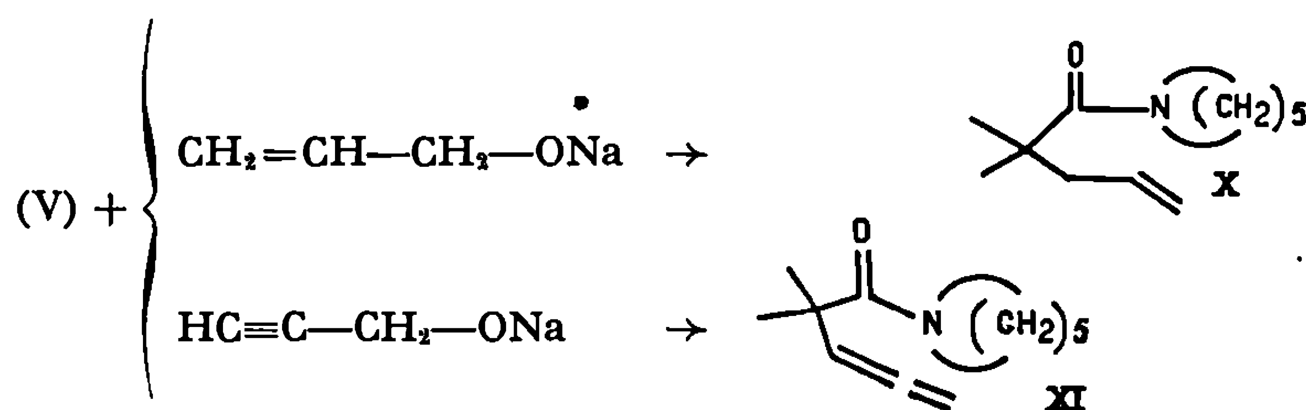
Par contre, le butyne-2 ol donne l'amide allénique attendu (VIII), facilement isomérisable en diène (IX).



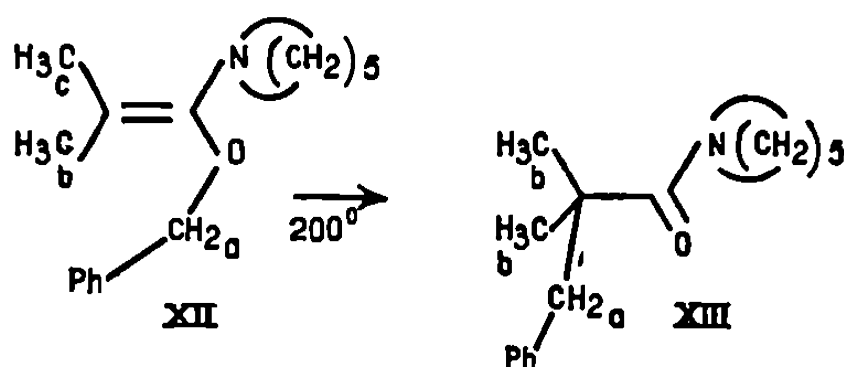
(VIII) $\nu(C{=}C)$: 1965 cm^{-1}.
(IX) Ultraviolet : λ(EtOH), 238 mμ; ε : 17 000.

Les chloroénamines constituaient encore une excellente matière première pour l'obtention de ces O—N-cétals de cétène, portant un groupe insaturé sur l'oxygène.

Avec la chloro énamine (V) la substitution par les alcoolates allylique et propargylique conduit directement et quantitativement aux amides (X) et (XI) correspondants sans que l'on isole les produits de substitution directe



L'alcoolate benzylique donne, par contre, un produit stable, (XII).

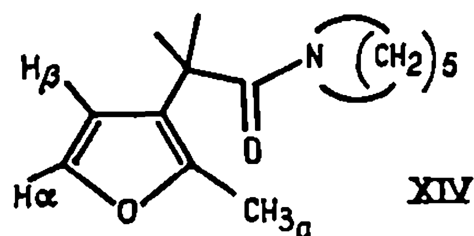


$\delta.10^{-6}$ { (XII) (CH_{3c} : 1,56; CH_{3b} : 1,59; CH_{2a} : 4,65.
(XIII) (CH_{3b} : 1,2; CH_{2a} : 2,90).

Chauffé 12 h à 200°, (XII) conduit, vraisemblablement par une transposition moléculaire à quatre centres (7), à l'amide (XIII).

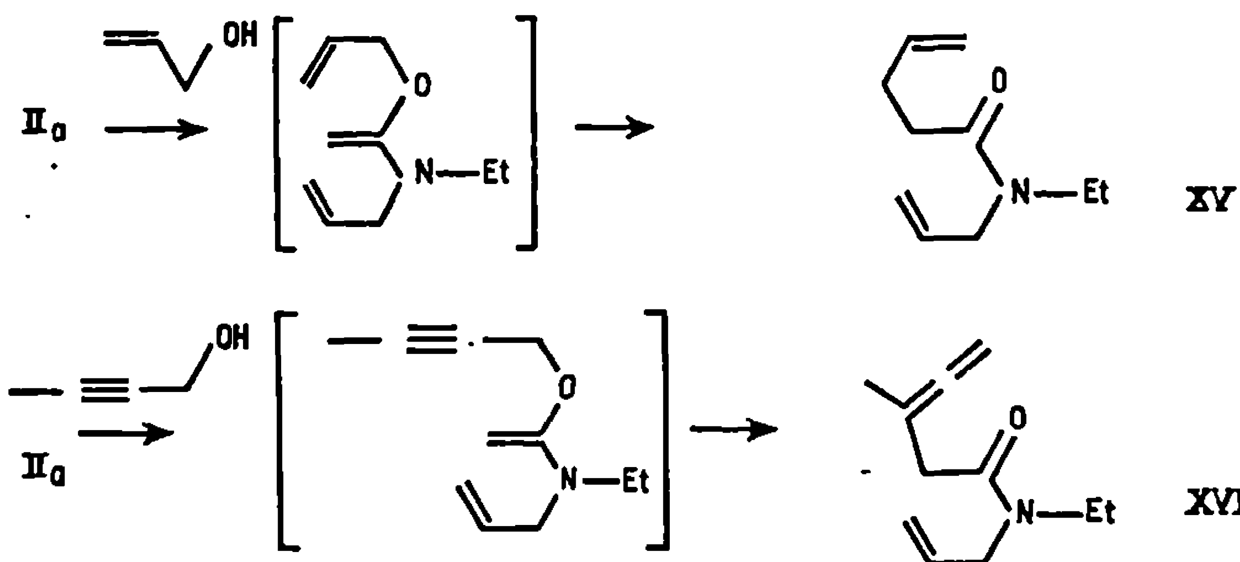
Nous n'obtenons pas la sigmatropie 3-3 attendue, et observée par Eschenmoser (1) sur un substrat moins encombré (les deux méthyles manquent).

L'alcoolate furfurylique, par contre, conduit directement, du moins après distillation, à l'amide (XIV) résultant d'une sigmatropie 3-3 (et aromatisation) de l'O—N-acétal de substitution.



$\delta . 10^{-6}$(CH_{3_a} : 2,32; Hα : 7,33; Hβ : 6,32).

Nous avons voulu enfin étudier quelques systèmes analogues aux précédents mais portant, cette fois, simultanément à l'azote et à l'oxygène un groupe insaturé. L'action de l'alcool allylique sur (II *a*) conduit directement à l'amide (XV).



De même le butynol donne (XVI) sans qu'on isole l'O—N-acétal. La transposition de Cope Claisen affecte donc uniquement l'oxygène comme on pouvait l'attendre.

Amides (X), (XI), (XIII), (XIV), (XV), (XVI).

	M.	É.	n_D.
(X)	$C_{12}H_{21}ON$	65/0,3	1,4840/23
(XI)	$C_{12}H_{10}ON$	85/0,05	1,5045/25
(XIII)	$C_{16}H_{23}ON$	170/0,003	1,5382/22
(XIV)	$C_{14}H_{21}ON$	103/0,1	1,5045/24
(XV)	$C_{10}H_{17}ON$	56/0,01	1,4680/23
(XVI)	$C_{11}H_{17}ON$	82/0,1	1,4940/25

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) D. Félix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick et A. Eschenmoser, *Helvetica Chim. Acta*, 52, 1969, p. 1030 (et réf. citées).
(2) J. Ficini et J. Pouliquen, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1446 (et réf. citées).
(3) P. Cresson et J. Corbier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1614.
(4) Mc Elvain et B. E. Tate, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 202.
(5) H. Bredereck, F. Effenberger et H. P. Beyerlin, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 3081.
(6) L. Ghosez, B. Haveaux et H. G. Viehe, *Angew. Chem. Int.*, Ed. 8, 1969, p. 454.
(7) K. C. Brannock et R. D. Burpitt, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3576; A. W. Burgstahler, L. K. Gibbons et I. C. Nordin, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4986.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

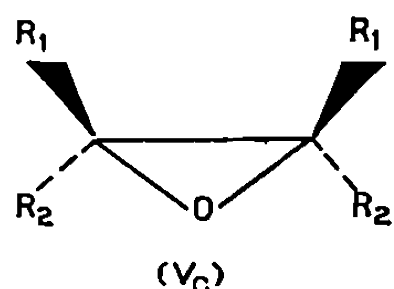
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et transpositions sigmatropiques-*1.3 *et* -3.3 *thermiques d'époxydes insaturés.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Pommelet**, **Noël Manisse** et **Josselin Chuche**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse stéréospécifique d'époxydes diéthyléniques et diacétyléniques *cis* (V_c) et *trans* (V_t) a été réalisée à partir des glycols diastéréoisomères *d, l* et méso (I) correspondants. Le réarrangement thermique de ces composés a été étudié. Par transposition sigmatropique-3.3 des époxydes diéthyléniques *cis* (V_c), on obtient quantitativement des dihydro-4.5 oxépines (VI), alors qu'avec les époxydes *trans*, il se forme également des dihydro-2.3 furannes (VII) par migration -1.3. On a montré, dans le cas du dipropényl-1.2 époxyde, que le réarrangement est stéréospécifique et conforme aux résultats attendus théoriquement.

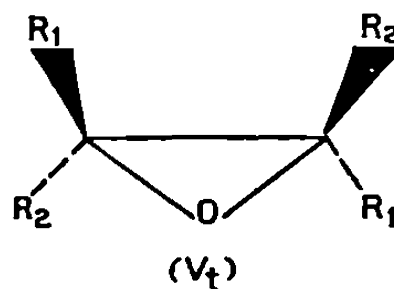
Stogryn et coll. ([1]) on trouvé que le mélange *cis* et *trans* du divinyl-1.2 oxyde d'éthylène (V_1) se réarrange thermiquement en dihydro-4.5 oxépine (VI_1). Récemment Vogel et Gunther ([2]) en reprenant ces travaux ont montré que l'isomère *trans* donne à une température comprise entre 170 et 200°C, non seulement le dihydro-4.5 oxépine, mais également le vinyl-2 dihydro-2.3 furanne (VII_1). L'isomère *cis* qui se transpose à une température inférieure à 100°C n'avait pu être séparé ni par chromatographie préparative, ni par distillation fractionnée, de sorte que toutes ces études avaient été effectuées à partir du mélange *cis-trans*.

Par ailleurs, il n'a jamais été réalisé de réarrangement d'époxydes diéthyléniques portant des substituants sur les doubles liaisons. La présence de ces substituants qui influe sur la cinétique de la réaction, permet également d'avoir des indications intéressantes sur la stéréochimie du réarrangement.

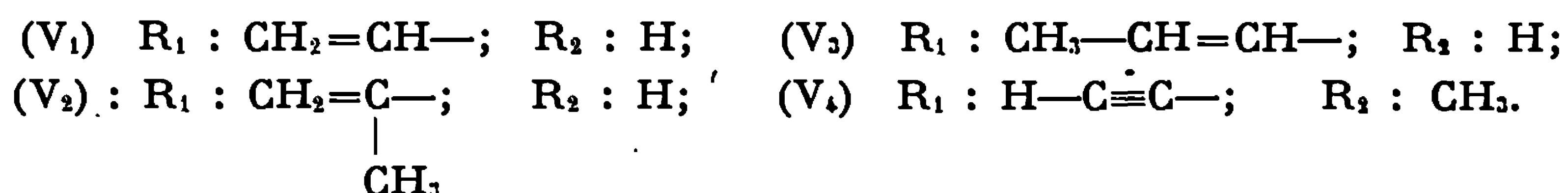
Toutes ces raisons nous ont incités à faire la synthèse stéréospécifique des isomères *cis* et *trans* des époxydes (V_1), (V_2) et (V_3) et à effectuer leur transposition thermique; d'autre part, l'époxyde diacétylénique bitertiaire (V_4) a été synthétisé et l'étude de son réarrangement thermique est en cours.



(V_c)

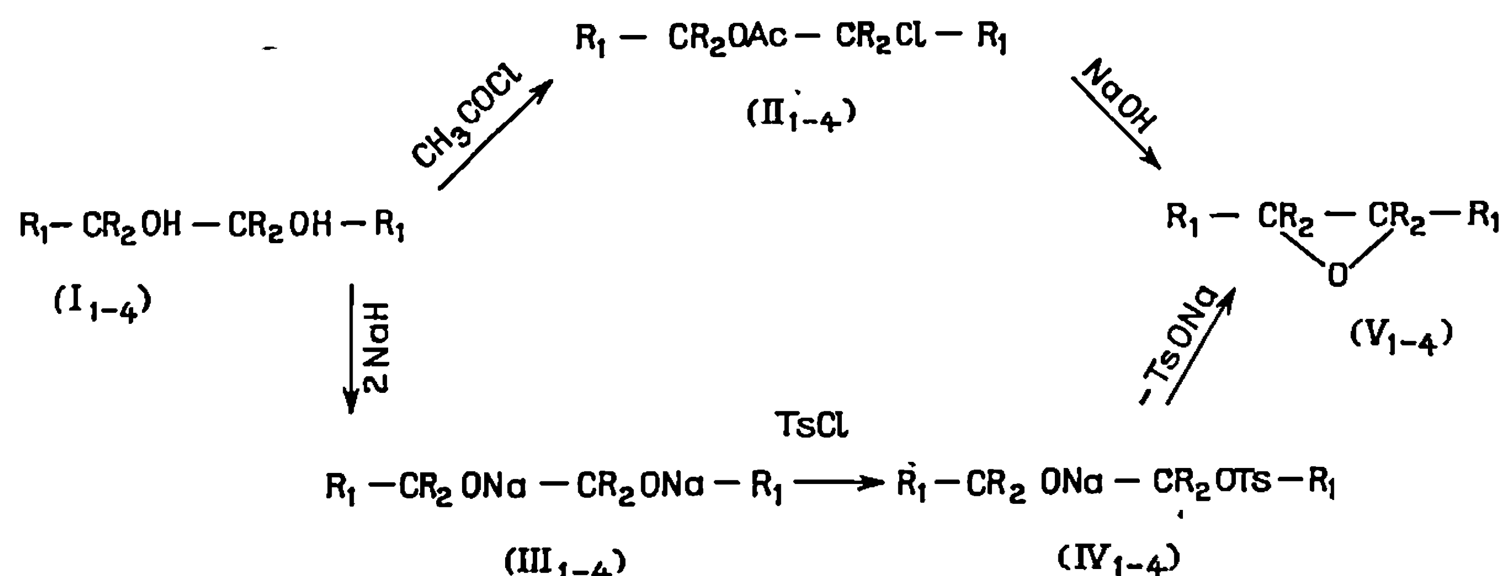


(V_t)


(V_1) R_1 : $CH_2{=}CH{-}$; R_2 : H; (V_3) R_1 : $CH_3{-}CH{=}CH{-}$; R_2 : H;

(V_2) : R_1 : $CH_2{=}C(CH_3){-}$; R_2 : H; (V_4) R_1 : $H{-}C{\equiv}C{-}$; R_2 : CH_3.

La synthèse stéréospécifique des isomères *cis* et *trans* des époxydes (V_{1-4}) a été effectuée à partir des diastéréoisomères *d, l* et méso des glyçols (I_{1-4}) déjà séparés ([5]) (*voir* schémas I à V).



Pour synthétiser ces époxydes, nous avons repris tout d'abord la méthode utilisée par Stogryn et coll. ([1]) : elle consiste à traiter par une base alcaline les chloro-esters (II); ces chloro-esters sont préparés par action du chlorure d'acétyle sur les glycols (I) ([3]). Deux étapes de la réaction font intervenir une inversion de configuration, de sorte que le glycol *d, l* (I) donne l'époxyde *trans* (V) et le glycol méso (I) l'époxyde *cis* (V).

Cette méthode conduit aux isomères *cis* et *trans* (V_1) avec un rendement médiocre mais ne permet pas d'obtenir les isomères du dipropényl-1.2 oxyde d'éthylène (V_3) : une transposition allylique se produit dans ce cas ([4]). Enfin, le chloro-ester (II_2) thréo ne se forme pas, de sorte qu'il n'est pas possible d'obtenir l'isomère *cis* (V_2) par cette méthode.

Ceci nous a conduits à mettre au point une autre méthode valable dans tous les cas. Nous traitons par le chlorure de tosyle les dialcoolates (III) préparés par action de l'hydrure de sodium sur les glycols (I). Cette réaction est stéréospécifique et s'effectue avec une étape à inversion de configuration; l'isomère *cis* (V) est synthétisé à partir du glycol *d, l* (I) et l'isomère *trans* (V) à partir du glycol méso (I). Le rendement en isomère *cis* diéthylénique (37-59 %) est toujours supérieur à celui en isomère *trans* (<38 %) car il se produit dans le cas des glycols méso une polymérisation partielle (I_1 et I_3) ou totale (I_2).

Les structures *cis* et *trans* des époxydes ($V_{1,3}$) sont établies par R.M.N. Le déplacement chimique vers les champs faibles des protons époxydiques de l'isomère *cis* est toujours supérieur à celui des protons époxydiques de l'isomère *trans* (*cf.* tableau). Ces structures sont confirmées par le fait que les époxydes *cis* se transposent plus facilement que les époxydes *trans*.

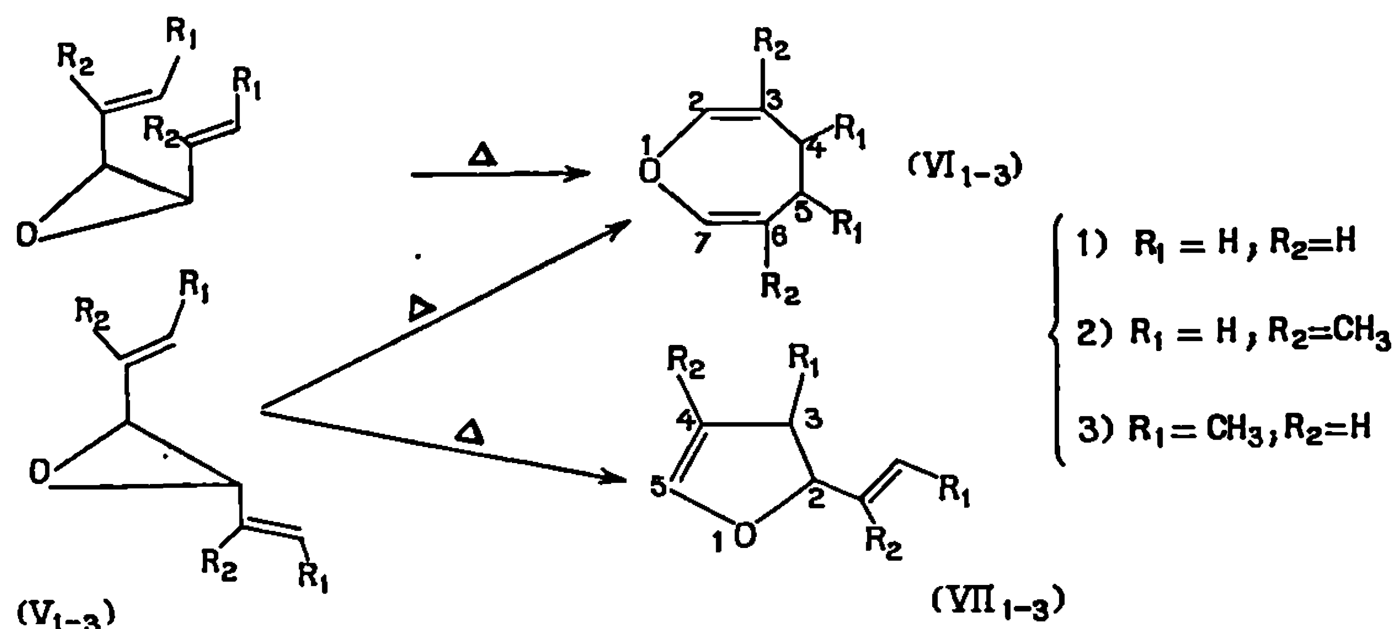
Les isomères de (V_4) présentent deux singulets en R.M.N. correspondant au méthyle et au proton acétylénique (*cis* : 1,66 et $2{,}40.10^{-6}$; *trans* : 1,52 et $2{,}37.10^{-6}$).

TABLEAU.

Déplacement chimique des protons époxydiques par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne.

R—CH—CH—R (époxyde, O)	(V_1) R : $CH_2{=}CH—$	(V_2) R : $CH_2{=}C(CH_3)—$	(V_3) R : $CH_3—CH{=}CH—$
cis............	$3{,}42.10^{-6}$	$3{,}45.10^{-6}$	$3{,}33.10^{-6}$
trans...........	$3{,}10.10^{-6}$	$3{,}15.10^{-6}$	$3{,}03.10^{-6}$

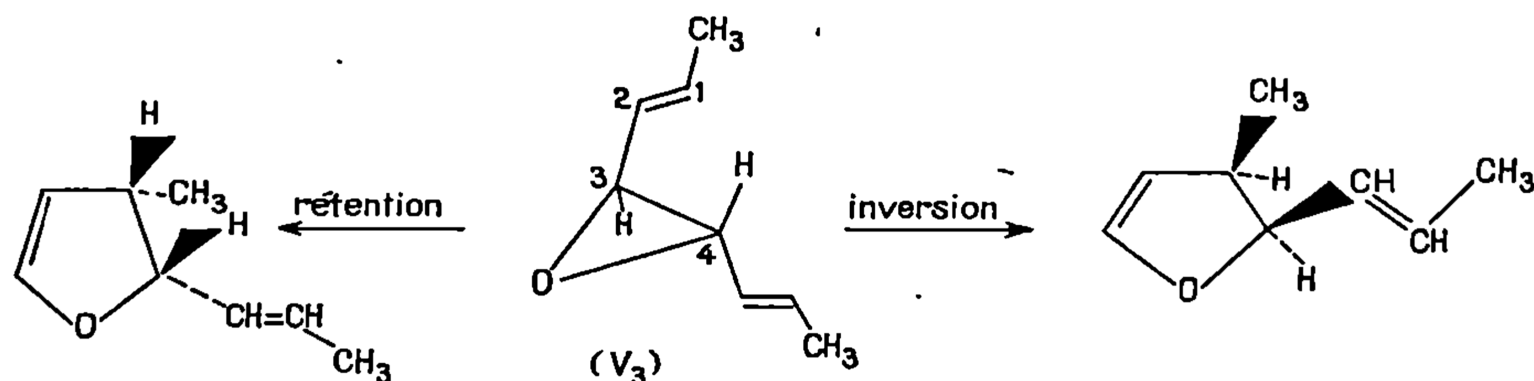
La transposition des isomères *cis* des époxydes (V_{1-3}) a été réalisée en phase liquide à une température inférieure à 100°C. Dans tous les cas les dihydro-oxépines (VI_{1-3}) ont été obtenus et caractérisés par leur spectre de R.M.N. [un signal à $2{,}2\text{-}2{,}6.10^{-6}$ dû aux protons H_4 et H_5,



un multiplet à $4{,}6\text{-}4{,}7.10^{-6}$ pour les protons H_3 et H_6 (sauf pour VI_2), un doublet ou quadruplet à $6\text{-}6{,}1.10^{-6}$ pour les protons H_2 et H_7, et un doublet pour les méthyles ($1{,}55.10^{-6}$ pour VI_2 et 1.10^{-6} pour VI_3)]. Il semble qu'il ne se forme qu'un seul isomère du dihydro-oxépine (VI_3) (un seul pic en chromatographie en phase gazeuse, un seul signal pour les méthyles en R.M.N.); l'identification de cet isomère est actuellement en cours.

Les isomères *trans* (V_2) et (V_3) n'ont pu être transposés qu'en phase vapeur, en introduisant l'époxyde au sommet d'un tube de verre rempli de billes de verre et chauffé électriquement à des températures voisines de 350°C. Les produits de transposition ont été séparés par chromatographie préparative en phase vapeur; à côté des dihydro-oxépines (VI_2) et (VI_3) nous avons trouvé les dihydro-furanniques (VII_2) et (VII_3) (R.M.N. : un signal à $6\text{-}6{,}2.10^{-6}$ du proton H_5, un multiplet à $\simeq 2{,}5.10^{-6}$ du proton H_3, un signal à $\simeq 4{,}7.10^{-6}$ du proton H_2). Le méthyl-3 propényl-2 dihydro-2.3 furanne (VII_3) peut présenter l'isomérie *cis-trans*; mais il

ne se forme que l'isomère *cis* dont le spectre de R. M. N. a pu être comparé à celui d'un échantillon authentique de ce composé ([6]). Ce résultat est conforme aux règles d'Hoffmann-Woodward ([7]) : migration-1.3 de la liaison C_3—C_4, soit par un processus suprafacial avec inversion de la



configuration du carbone 4, soit par un processus antarafacial avec rétention de la configuration du carbone 4. L'existence des deux énantiomères de l'époxyde (V_3) *trans* ne permet pas de distinguer ces deux processus.

L'étude de la cinétique de ces réactions (actuellement en cours) nous a permis de montrer qu'elles sont du premier ordre. Ces résultats, ainsi que les détails expérimentaux, seront précisés dans une Communication ultérieure.

(*) Séance du 11 mai 1970.

([1]) E. L. Stogryn, M. H. Gianni et A. J. Passannante, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1275.

([2]) E. Vogel et H. Gunther, *Ang. Chem. Internat. Edit.*, 6, 1967, p. 385.

([3]) S. Searles, K. A. Pollart et F. Bloch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 952.

([4]) R. H. Dewolfe et W. G. Young, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 753.

([5]) J. Chuche, *Thèse*, Paris, 1967; J. Chuche, G. Dana et M. R. Monot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3300.

([6]) G. Dana et Zysman, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse) et Communication personnelle.

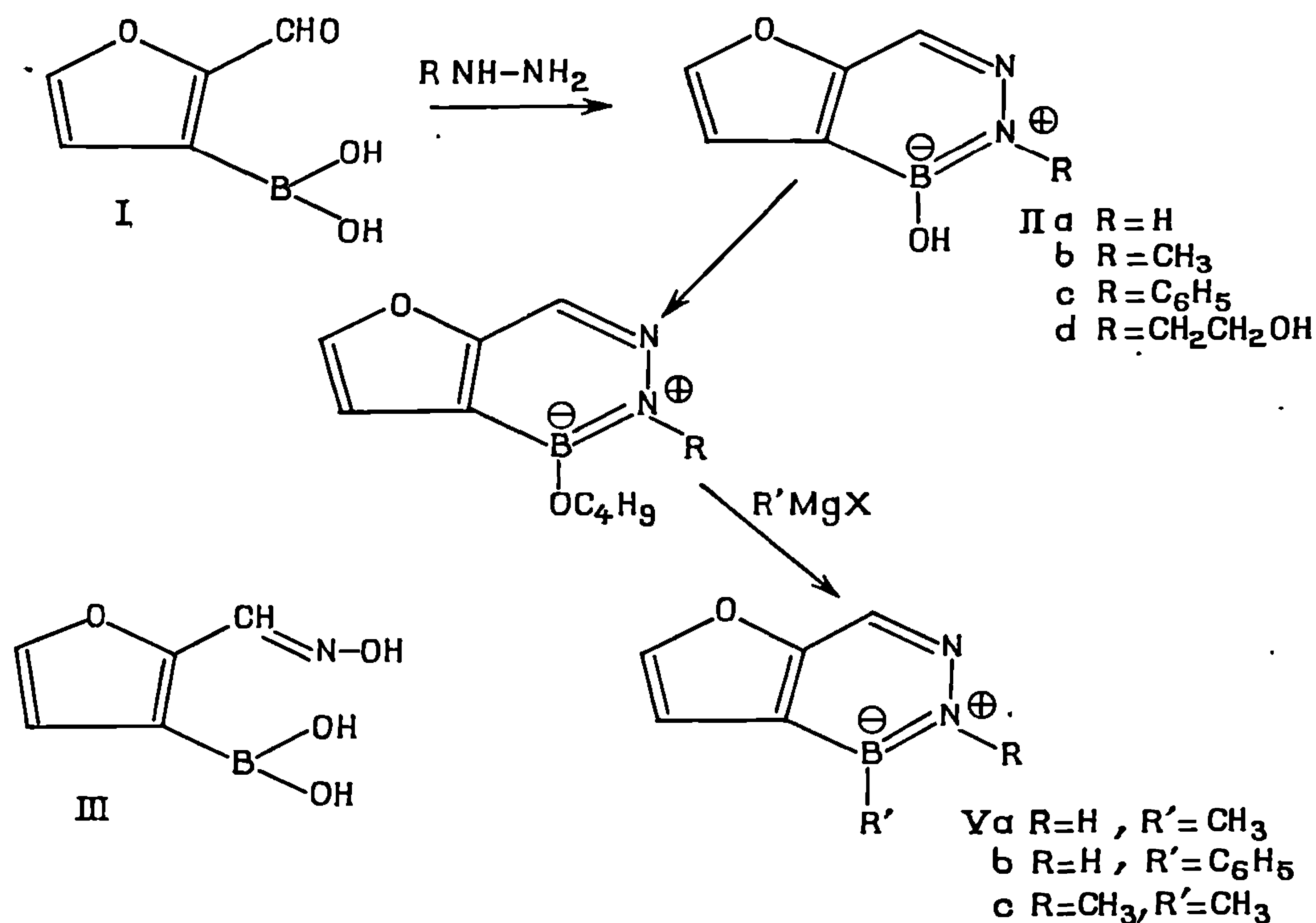
([7]) R. B. Woodward et R. Hoffmann, *Ang. Chem. Internat. Edit.*, 8, 1969, p. 830.

*(Faculté des Sciences
de Reims,
Laboratoire de Chimie organique physique,
Moulin de la Housse,
51-Reims, Marne.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux systèmes boroaromatiques en série furannique.* Note (*) de MM. **Bernard Roques**, **Dominique Florentin** et **Jean-Paul Juhasz**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèse de furoborazaropyridines par condensation d'acides formylfurannes-boroniques avec l'hydrazine et des hydrazines substituées. Préparation de dérivés de substitution sur l'atome de bore par action d'organomagnésiens.

Le remplacement d'un atome de carbone par un atome de bore dans certains composés aromatiques aboutit à des systèmes cycliques boroaromatiques [borazaroisoquinolines ([1]), borazarothiénopyridines ([2])]. Il semble persister une bonne délocalisation électronique dans ces structures dont il existe assez peu d'exemples. Nous avons donc mis au point la synthèse de furoborazaropyridines afin d'étudier plus particulièrement leur stabilité



et la transmission de l'effet de divers substituants introduits sur l'atome de bore au travers de l'orbitale $\overset{\ominus}{B} = \overset{\oplus}{N}$. Cette étude effectuée en R. M. N. par examen des déplacements chimiques du proton diazinique devrait permettre :

a. de montrer les modifications de l'aromaticité apportées par le remplacement du carbone par le bore en prenant comme modèle des furopyridazines synthétisées dans le laboratoire [([3]), ([4])];

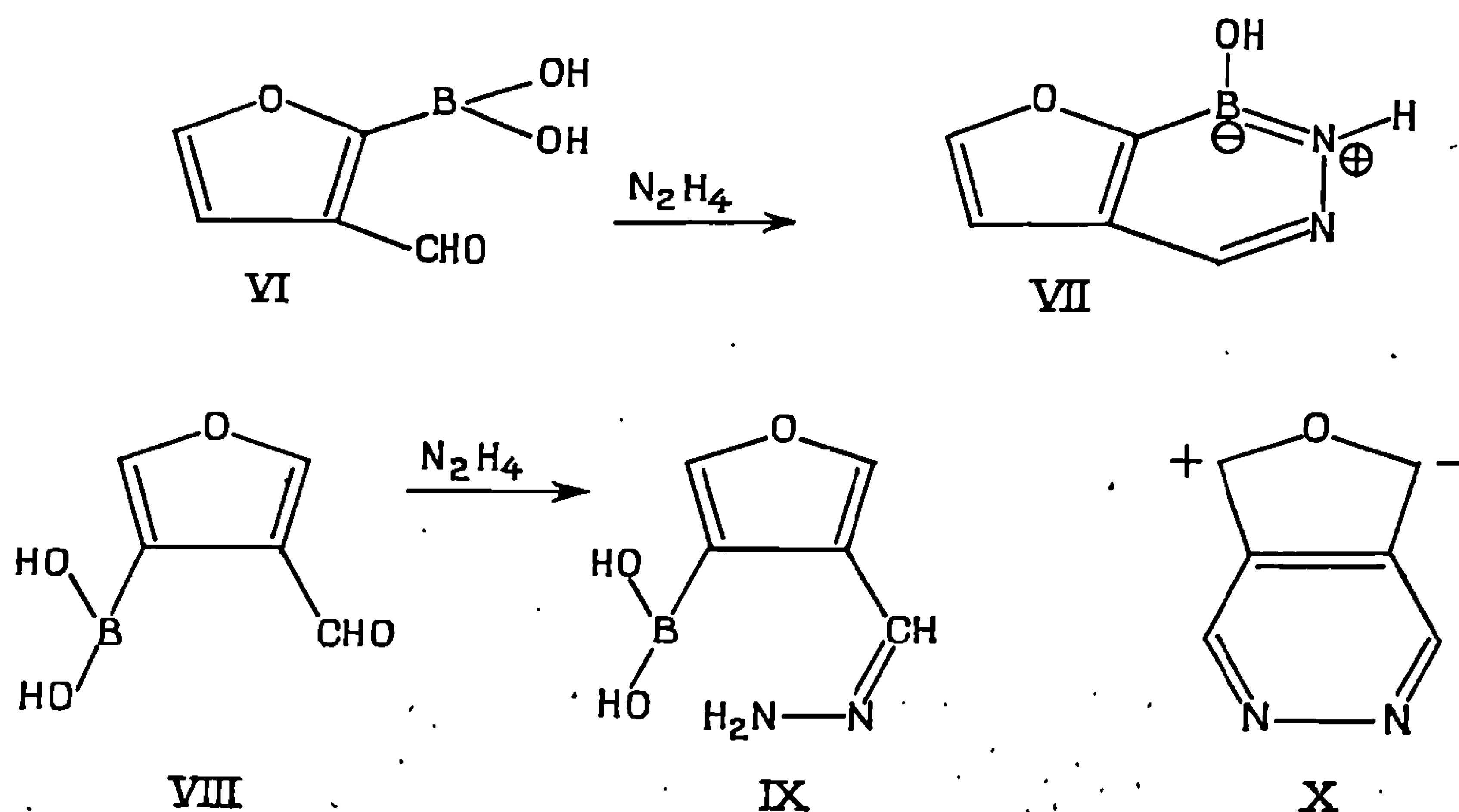
b. de relier les modifications de la constante d'écran avec les paramètres de Hammett ([5]).

Dans une Note précédente ([6]), nous avons décrit la préparation d'un certain nombre d'acides formylfuranneboroniques qui permettent par cyclisation bimoléculaire avec l'hydrazine d'accéder aux furoborazaropyridines. On obtient ainsi à partir de l'acide formyl-2 furanne-3 boronique (I), l'hydroxy-4 borazaro-4.5 furo-[2.3-*c*] pyridine (II *a*), cristaux jaunes pâles, F 187°; analyse : $C_6H_6N_2OB$, calculé %, C 44,18; H 3,70; N 20,61; B 7,95; trouvé % : C 44,09; H 3,75; N 20,34; B 7,77.

L'action d'hydrazines diverses aboutit à la formation de borazarofuropyridines substituées à l'azote (II *b*,*c*,*d*). Par contre, l'action de l'hydroxylamine à froid sur (I) ne conduit pas comme en série thiophénique au composé cyclique attendu, mais à l'oxime (III). Le chauffage à reflux de celle-ci dans l'éthanol conduit à un composé amorphe blanc dont le spectre infrarouge est différent de celui de la matière première et qui correspond sans doute au dérivé cyclique. Toutefois, sa trop grande solubilité ne nous a permis d'obtenir jusqu'à présent une analyse centésimale satisfaisante.

L'introduction de substituants variés sur l'atome de bore est délicate car l'action directe d'organomagnésiens sur les composés hydroxylés (II *a*) et (II *b*) ne conduit pas aux dérivés attendus mais à la récupération de la matière première. Nous avons donc transformé (II *a*) et (II *b*) en éthers butyliques par reflux dans le butanol primaire. Ces éthers, utilisés bruts, sont alors condensés avec les organomagnésiens appropriés. La réaction effectuée dans l'éther anhydre au reflux du solvant fournit avec de bons rendements les composés (V*a*), (V*b*) et (V*c*).

La condensation de l'acide formyl-3 furanne-2 boronique (VI) avec l'hydrazine conduit à l'hydroxy-7 borazaro-6.7 furo-[2.3-*c*] pyridine (VII)



isomère de (II*a*). cristaux jaunes F 171°; analyse : trouvé %, C 44,05; H 3,84; N 20,48; B 7,72.

Par contre l'action de l'hydrazine sur l'acide formyl-3 furanne-4 boronique (VIII) ne produit pas le dérivé cyclique attendu mais l'hydrazone (IX).

Il faut noter qu'en série thiophénique le dérivé cyclique est obtenu, mais que sa stabilité est beaucoup moins grande que celle de ses isomères [7].

La diminution d'aromaticité du furanne par rapport au thiophène justifie sans doute l'absence de cyclisation de (IX). Ceci est à rapprocher de la forte instabilité des furo-[3.4-*d*] pyridazines par rapport aux furo-[2.3-*d*] pyridazines isomères. Zaluski [3] a attribué ce phénomène à l'augmentation dans les structures de ce type de formes dipolaires telle que (X) qui par diminution de la délocalisation augmentent la fragilité de ces structures. Dans ces conditions la forme ouverte (IX) est sans doute plus stable.

Les microanalyses et les spectres de R. M. N. des composés synthétisés dans cette Note correspondent à la théorie et seront publiés par ailleurs.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) M. J. S. Dewar et R. C. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 433.
(2) S. Gronowitz et A. Bugge, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1271.
(3) M. Robba, M. C. Zaluski, B. Roques et M. Bonhomme, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4004.
(4) M. C. Zaluski, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1970.
(5) L. P. Hammett, *Physical organic chemistry*, Me Graw Hill Book Co., New York, 1940, p. 184.
(6) D. Florentin et B. Roques, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1608.
(7) S. Gronowitz et J. Namtvedt, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 2151.

(*Département de Chimie,*
École Polytechnique,
17, *rue Descartes,* 75-*Paris,* 5e
et *Faculté de Pharmacie,*
rue Vaubenard,
14-*Caen, Calvados.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination du moment dipolaire d'une molécule dans un état excité singulet : application à l'indole, au benzimidazole et à l'indazole.* Note (*) de MM. **André Chamma** et **Pierre Viallet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du déplacement des maximums d'absorption et de fluorescence d'une molécule en fonction de la polarité du solvant utilisé permet de calculer la variation du moment dipolaire de cette molécule lors du passage de l'état fondamental au premier état excité singulet. Cette méthode est appliquée à trois hétérocycles azotés : l'indole, l'indazole et le benzimidazole.

Parmi les diverses méthodes expérimentales envisagées [(1) à (4)] pour la détermination du moment dipolaire d'une molécule prise dans son état excité de plus faible énergie, nous avons retenu celle qui est basée sur la mesure des déplacements du spectre de fluorescence et de la bande d'absorption associée, lorsque la substance étudiée est dissoute dans une série de solvants de polarité croissante. On considère dans ce cas la différence $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$ entre les nombres d'onde $\tilde{\nu}_A$ d'un pic du spectre d'absorption et $\tilde{\nu}_F$ relatif au pic correspondant du spectre de fluorescence.

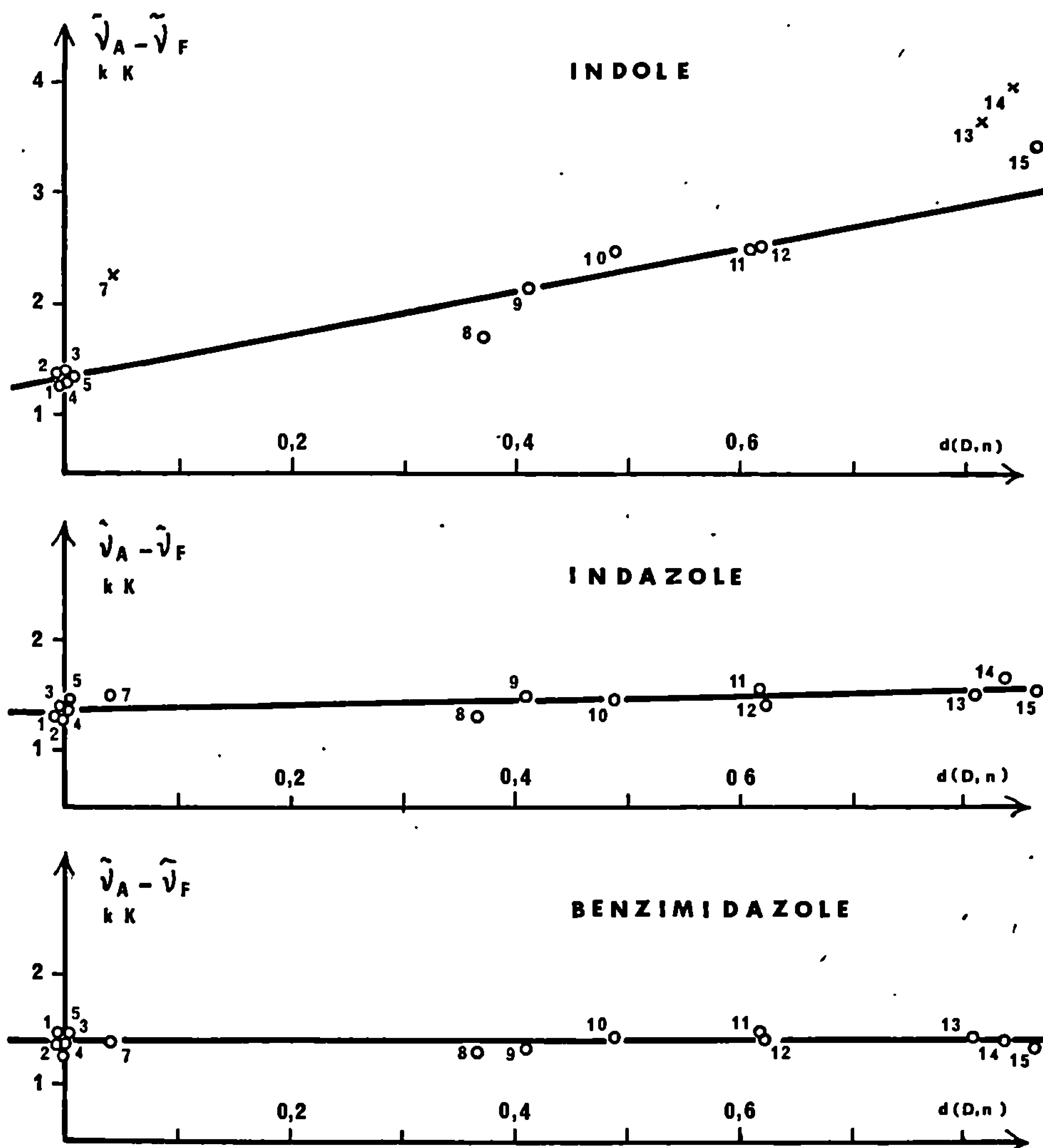
Elle est, en règle générale, exprimée, chez les divers auteurs [(5) à (10)], par une somme de termes dont le plus important — le seul considéré en pratique — est le résultat du produit du carré de la différence des moments dipolaires de l'état excité et de l'état fondamental, par une fonction de l'indice de réfraction n et de la susceptibilité électrique D du solvant. La fonction $f(\mathrm{D}, n)$ varie légèrement d'un auteur à l'autre.

Notons toutefois que ces relations sont établies dans l'hypothèse de la colinéarité des vecteurs moments dipolaires considérés. Aussi avons-nous préféré utiliser les relations établies par Kawski [(11), (12)] pour lesquelles cette condition n'est pas nécessaire et qui permettent, au contraire, de déterminer l'angle de ces vecteurs, avec une précision toute relative cependant.

Les relations que nous avons utilisées peuvent être présentées sous la forme suivante :

On évalue tout d'abord $(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_f)^2$ par l'expression

$$(1)\qquad \tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F = m_1\, d(\mathrm{D}, n), \qquad \text{où} \qquad m_1 = \frac{2}{hca^3}(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_f)^2$$



Fij. 1. — Détermination de m_1.

et l'on détermine ensuite $\mu_e^2 - \mu_f^2$ au moyen de la relation

$$\tilde{\nu}_F^0 - \tilde{\nu}_F = m_1 \frac{d(\mathrm{D}, n)}{2} + m_2 \left[\frac{d(\mathrm{D}, n)}{2} + g(n)\right], \quad \text{où} \quad m_2 = \frac{2}{hca^3}(\mu_e^2 - \mu_f^2),$$

$$g(n) = \frac{3}{2}\,\frac{n^4 - 1}{(n^2+2)^2} \quad \text{et} \quad d(\mathrm{D}, n) = \frac{2n^2+1}{n^2+2}\left[\frac{\mathrm{D}-1}{\mathrm{D}+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right],$$

a étant le rayon de la cavité d'Onsager et $\tilde{\nu}^0$ représentant le nombre d'onde relatif au pic considéré lorsque la molécule est en phase gazeuse.

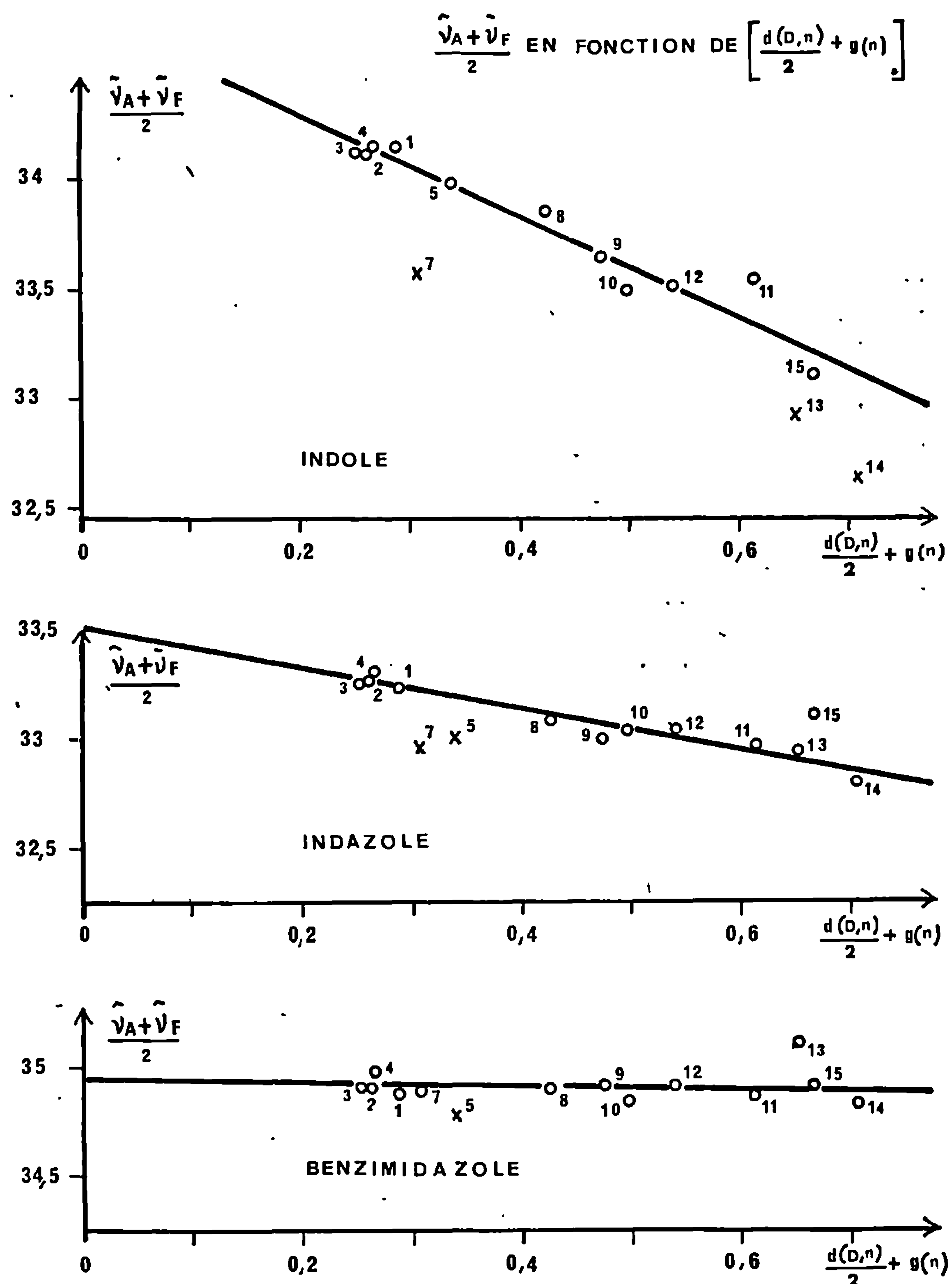


Fig. 2. — Détermination de m_2.

Remarquons enfin que la combinaison des équations (1) et (2) permet d'obtenir m_2 directement par la relation

$$\frac{\tilde{\nu}_A + \tilde{\nu}_F}{2} = - m_2\left[\frac{d(D, n)}{2} + g(n)\right] + \tilde{\nu}_F^0.$$

Cette dernière expression permet d'atteindre m_2 et m_1 séparément.

Les figures 1 et 2 montrent les résultats obtenus pour m_1 et m_2 pour les trois substances étudiées. Les numéros y figurant au voisinage des points expérimentaux permettent d'identifier les solvants utilisés

TABLEAU I.

Solvants utilisés.

N°	Solvant.	N°	Solvant.
1	Cyclohexane	9	Acétate de butyle
2	*n*-heptane	10	Acétate d'éthyle
3	*n*-hexane	11	1.2-dichloroéthane
4	2.2.4-triméthylpentane	12	Dichlorométhane
5	Benzène	13	Éthanol
6	Tétrachlorométhane	14	N,N-diméthylformamide
7	*p*-dioxanne	15	Acétonitrile
8	Diéthyléther		

TABLEAU II.

Résultats.

	Indole.	Indazole.	Benzimidazole.
μ_f (*) (D)	2,2	1,85	4,0
m_1 (cm^{-1})	1 870	225	0
m_2 (cm^{-1})	2 300	950	0
μ_e (D)	3,3	2,45	4,0
φ (angle entre $\vec{\mu_f}$ et $\vec{\mu_e}$) (deg)	42	13	0

(*) Moyennes entre plusieurs valeurs expérimentales d'après Me Clellan [13].

(tableau I). Les points expérimentaux figurés par une croix sont ceux relatifs à des interactions spécifiques.

Le tableau II résume les conclusions de cette étude. On notera que la précision des résultats ne permet pas de détecter dans le cas de l'indole une éventuelle inversion des niveaux ^1L_A et ^1L_B lorsque l'on passe d'un solvant non polaire à un solvant polaire, bien que l'évolution corrélative de l'allure des spectres d'absorption et de fluorescence semble justifier cette hypothèse.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) J. Czekalla, *Chimia*, 15, 1961, p. 26.
(2) L. Bilot et A. Kawski, *Z. Naturforsch*, 17 *a*, 1962, p. 621.
(3) L. Bilot et A. Kawski, *Z. Naturforsch.*, 18 *a*, 1963, p. 15 et 226.
(4) E. Lippert, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 695.
(5) E. Lippert, *Z. Naturforsch.*, 10*a*, 1955, p. 541.
(6) N. Mataga, Y. Kaifu et Koisumi, *Bull. Chem. Soc, Japan*, 29, 1956, p. 465.
(7) E. G. Mac Rae, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 562.
(8) S. Basu, *Adv. Quantum, Chem.*, 1, 1964, p. 145.
(9) W. Liptay, *Z. Natursforch.*, 20*a*, 1965, p. 1441.
(10) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 1261.
(11) A. Kawski et L. Bilot, *Acta Phys. Polon.*, 26, 1964, p. 41.
(12) A. Kawski, *Acta. Phys. Polon.*, 29, 1966, p. 506..
(13) A. L. Mac Clellan, *Table of experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman Co., 1963.

(*Laboratoire de chimie physique,*
C. S. U. de Perpignan,
avenue de Villeneuve,
66-*Perpignan,*
Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les moments électriques de quelques thiophéno-[4.5-c] et thiophéno-[4.5-b] tropones.* Note (*) de MM. **Henri Lumbroso**, **Claude Pigenet** et **Roger Guilard**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les structures électroniques des thiophéno-[4.5-c] et thiophéno-[4.5-b] tropones, méthyl-2 et diméthyl-2, 7 thiophéno-[4.5-c] tropones et méthyl-7 et diméthyl-2, 7 thiophéno-[4.5-b] tropones ont été discutées et les configurations des hydroxy-2 et méthoxy-2 thiophéno-[4.5-c] tropones, hydroxy-7 et méthoxy-7 thiophéno-[4.5-b] tropones précisées.

Dans le présent travail nous avons déterminé, en solution benzénique à 25°C, les moments électriques des thiophénotropones [synthétisées par Guilard et Fournari ([1])] citées dans le tableau où, pour les besoins de la comparaison, ont été insérés divers nombres empruntés à la bibliographie. Les benzo-4, 5 thiophéno-[4.5-c] et thiophéno-[4.5-b] tropones répondent à la formule représentée sur la figure.

TABLEAU.

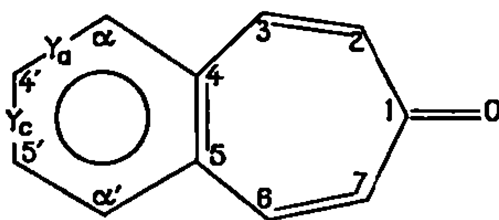
Composé.	μ (benzène) (*).
Heptafulvène	—
Dibenzo-2, 3; 6, 7 heptafulvène	0,5 ([2])
Tropone	4,30; 4,17 ([3])
Dibenzo-2, 3; 6, 7 tropone	2,90 ([2])
Benzo-4, 5 tropone	4,70
Thiophéno-[4.5-c] et thiophéno-[4.5-b] tropones	4,52 et 4,85
Méthyl-2 thiophéno-[4.5-c] tropone	3,95
Méthyl-7 thiophéno-[4.5-b] tropone	4,34
Diméthyl-2, 7 (thiophéno-[4.5-c] et -[4.5-b] tropones)	3,46 et 3,79
Hydroxy-2 et méthoxy-2 thiophéno-[4.5-c] tropones	3,80 et 4,50
Hydroxy-7 et méthoxy-7 thiophéno-[4.5-b] tropones	4,06 et 4,98

(*) Exprimés en unités debye (1 D = 10^{-18} C. G. S. *é. s.*), en supposant $P_E + P_A = R_D$ mesurée. Les réfractions expérimentales des benzo-4.5, thiophéno-[4.5-c] et thiophéno-[4.5-b] tropones dépassent de 4 cm³ et de 2-3 cm³ les valeurs calculées à partir des réfractions de la tropone (33,2 cm³), du benzène ou du thiophène. Pour la formule des dérivés substitués de ces composés (*voir* la figure).

1. L'heptafulvène n'a pu être isolé; sa molécule est sans doute, comme celle de tropone ([4]), un heptagone plan non régulier. Cet hydrocarbure, étant non alternant, doit posséder un moment π appréciable ([5]), dépassant celui (0,5D) du dibenzo-2, 3; 6, 7 heptafulvène qui, par analogie avec la dibenzo-2, 3; 6, 7 tropone ([6]), doit avoir la forme d'un diptyque : les moments de la tropone et de la dibenzo-2, 3; 6, 7 tropone diffèrent de 1,3 D. Un examen du moment du dicyano-1, 1 heptafulvène (non indiqué par les auteurs)

suggère pour l'heptafulvène un moment de 0,7-1,0 D([7]), dirigé comme le veut la théorie du cycle vers le méthylène exocyclique [(*cf.* ([8])].

On peut considérer le moment (4,25 D) de la tropone comme la somme d'un moment de non-alternance supposé égal à celui, $\mu(h_0)$, de l'heptafulvène, du moment (2,34 D) du formaldéhyde et d'un moment mésomère, m_0, résultant de la conjugaison du cycloheptatriényle-2, 4, 6 avec le carbonyle. Le terme m_0 ne peut être évalué aisément car on manque d'élément de comparaison : tandis que dans la tropone l'effet mésomère du carbonyle charge tous les carbones $C_r (r > 1)$ du cycle, cet effet ne charge dans la cycloheptadiène-2, 6 one-1 que les carbones C_3 et C_6. Retirant au moment, 4,04 D([9]), de la cycloheptadiène-2, 6 one-1 le moment résultant de l'hyperconjugaison des méthylènes, que l'on peut évaluer à 0,6 [calculé à partir du moment, 0,35 D([3]), du propène], on obtient un nombre (3,44 D) qui, comparé au moment de la tropone, suggère pour $\mu(h_0)$ la valeur 0,8 D.



Benzo-4, 5 tropone [$Y_c = Y_a$ = (HC=CH)] et représentations schématiques, à groupe thiophéno supposé benzénoïde, des thiophéno-[4.5-*c*] tropone [Y_c = S, Y_a = S—C(α)H] et thiophéno-[4.5-*b*] tropone [Y_c = S—C (5')H, Y_a = S].

2. La benzo-4,5 tropone a un moment (4,70 D) qui excède de 0,45 D celui de la tropone : son moment de non-alternance, $\mu(h)$, serait un peu supérieur à celui de l'heptafulvène et son moment mésomère plus grand que celui de la tropone, l'effet mésomère du carbonyle chargeant, outre les carbones $C_r (r = 1$ à $7)$ du tropylidène, les carbones 4' et 5' du phénylène accolé (*figure*).

Deux modèles ont été proposés pour le thiophène : *a*) un modèle similaire au furanne où le soufre charge, par effet mésomère, les carbones 2 et 5, 3 et 4 du cycle; *b*) un modèle benzénoïde qui n'aurait pas de moment mésomère $[q(C_r) = q(S) \sim 0]$, dans lequel le soufre (équivalent à un groupe vinyle) utilise deux orbitales pd_2, *f* et *g*, non mutuellement orthogonales quoique de même centre, pour former des liaisons π avec les fonctions $2p_z$ des carbones adjacents $[\beta[fC(2)] = \beta[gC(5)] = 0{,}8\,\beta;\ \beta(fg) = \beta]$([10]).

Si l'on accepte pour le groupe thiophéno le premier modèle, le composé désigné sous le vocable « thiophéno-[4.5-*c*] tropone » doit être considéré en réalité comme la « thiophéno-[4.5-*c*] cycloheptadiène-2, 6 one-1 dont le moment, calculé par additivité, serait la somme des moments, 3,44 et — 0,54 D, du radical cycloheptadiène-2,6 ylène-4,5 one-1 et du thiophène. L'écart entre le moment observé (4,52 D) et celui (2,9 D) ainsi calculé serait dû à ce que le moment mésomère du groupe (C=C—C=C—C=O) est plus

grand, de 0,48 D selon un calcul théorique de Bertelli et Andrews Jr (9), que celui du groupe (C=C—C=O *s-trans*) qui est moins long, et à la présence (théoriquement possible) d'un moment d'interaction entre le soufre et le carbonyle, moment dû à une petite contribution de schémas de valence contenant ($\overset{+}{S}=C$) et ($C-\bar{O}$). L'adoption d'un modèle benzénoïde pour le groupe thiophéno laisserait présager un moment (additif) de 4,16 D, égal à la somme des moments, 4,70 et — 0,54 D, de la benzo-4, 5 tropone et du thiophène. L'écart avec la valeur trouvée (4,52 D) pourrait alors provenir de ce que les liaisons (de type π) *f*C et *g*C, étant moins fortes que les liaisons π correspondantes entre deux carbones de la benzo-4,5 tropone, seraient plus délocalisables.

La thiophéno-[4.5-*b*] tropone peut être dénommée ainsi car, quelle que soit la structure adoptée pour son groupe thiophéno, son cycle à sept carbones a bien la configuration électronique de la tropone. Selon le modèle retenu pour son groupe thiophéno on prévoit des moments de 4,14 ou de 4,46 D qui peuvent s'expliquer de la même manière que ceux prédits pour la thiophéno-[4.5-*c*] tropone.

3. Ajoutant vectoriellement aux moments, 4,70 (3), 4,52 et 4,85 D, des benzo-4, 5, thiophéno-[4.5-*c*] et thiophéno-[4.5-*b*] tropones (ce dernier incliné à 6° sur l'axe du carbonyle), une ou deux fois le moment du pentadiène-1, 3 *trans* [0,68 D (3)] on trouve des nombres voisins de ceux obtenus pour les moments des méthyl-2 et diméthyl-2, 7 benzo-4, 5 tropones [4,25 et 3,66 D (3)], des méthyl-2 et diméthyl-2, 7 thiophéno-[4.5-*c*] tropones et méthyl-7 et diméthyl-2, 7 thiophéno-[4.5-*b*] tropones (3,95 ; 4,34 et 3,46 ; 3,79 D).

4. Les deux formes tautomères de la tropolone (obtenues en interchangeant COH et C=O et en permutant le système des trois doubles liaisons intracycliques) sont identiques (11).

Entre les moments [3,53 et 4,17 D (3)] des tropolone et tropone il existe sensiblement le même écart qu'entre ceux (3,80 et 4,52 D) des hydroxy-2 thiophéno-[4.5-*c*] tropone et thiophéno-[4.5-*c*] tropone.

Ceci montre, le moment de la tropolone étant pratiquement supporté par l'axe du carbonyle et sous la forme chélatée (12), que l'hydroxy-2 thiophéno-[4.5-*c*] tropone est chélatée et qu'elle existe sous la forme tautomère ayant le soufre situé sur l'axe du carbonyle ; le tautomère possédant le soufre placé sur l'axe de la liaison C—O(H) serait peu stable, ayant nécessairement une liaison longue entre les carbones C(α) et C(α'). La valeur (4,06 D) de l'hydroxy-7 thiophéno-[4.5-*b*] tropone indique que ce composé est sous la forme tautomère où l'axe du carbonyle est perpendiculaire à la liaison C(4) — C(5) (*voir* fig.), l'écart entre les moments des hydroxy-7 thiophéno-[4.5-*b*] tropone et thiophéno-[4.5-*b*] tropone étant pratiquement le même que celui entre les moments de leurs correspondants thiophéno-[4.5-*c*] troponiques (et le moment de la thiophéno-[4.5-*b*] tropone très

peu incliné sur l'axe du carbonyle); le tautomère ayant l'axe C—O perpendiculaire à la liaison C(4) — C(5) serait moins stable, n'ayant pas à son actif l'énergie de résonance du « thiophène ».

Acceptant que les méthoxy-2 thiophéno-[4.5-*c*] tropone et méthoxy-7 thiophéno-[4.5-*b*] tropone sont sous la même forme tautomère que leurs correspondants hydroxy, l'examen de leurs moments indique que ces dérivés sont constitués de mélanges de formes *s-cis* (∼ 65 %) et *s-trans* (∼ 35 %).

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) R. Guilard et P. Fournari, *Com. Bull. Soc. Chim.*, n° 10, 1967, p. 3592.

(2) M. Rabinowitz, I. Agranat et E. D. Bergmann, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 225.

(3) A. L. Mc Clellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.

(4) E. Forbes, M. J. Gregory, T. A. Hamar et D. J. Watkin, *Chem. Communs*, Grande-Bretagne, 1966, p. 114.

(5) C. A. Coulson et G. S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 36, 1940, p. 193.

(6) H. Shimanouchi, T. Hata et I. Sasada, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3573.

(7) T. Nakajima et S. Katagiri, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 910.

(8) D. J. Bertelli, C. Colino et D. L. Dreyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3329; H. Kuroda et T. Kunii, *Theoret. Chim. Acta*, 7, 1967, p. 220.

(9) D. J. Bertelli et T. G. Andrews Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5280.

(10) H. C. Longuet-Higgins, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 173.

(11) M. J. S. Dewar, *Nature*, Grande-Bretagne, 155, 1945, p. 479.

(12) Y. Kurita, T. Nozoe et M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 24, 1951, p. 10; S. Imanishi et M. Ito, *Ibid.*, 28, 1955, p. 75.

(Laboratoire de Chimie générale,
Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e
et Laboratoire de Chimie
organique générale,
Faculté des Sciences de Dijon,
6, boulevard Gabriel,
21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure des temps de relaxation nucléaire d'une ou plusieurs espèces de protons non couplés d'un échantillon liquide par impulsions non sélectives en champ homogène.* Note (*) de M. **Pierre Lalanne**, Mme **Anne Andrieux**, MM. **Guy Gabriel** et **Sam Eletr**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Une méthode de mesure des temps de relaxation nucléaire longitudinaux des protons par impulsions sélectives et en champ homogène est décrite : une séquence d'impulsions du type « 90°, τ, 90° » est appliquée à l'échantillon et l'évolution en fonction de τ de la transformée de Fourier du signal de précession libre après la deuxième impulsion permet de déterminer les temps de relaxation de diverses espèces de spins non couplés.

La mesure des temps de relaxation nucléaire des protons par les méthodes classiques en champ relativement peu homogène [(1) à (4)] ne fournit que des valeurs globales de la magnétisation de l'ensemble des protons de l'échantillon irradié. La précision de ces mesures est en général insuffisante pour permettre de déterminer les temps de relaxation propres des diverses espèces de protons magnétiquement différents (5).

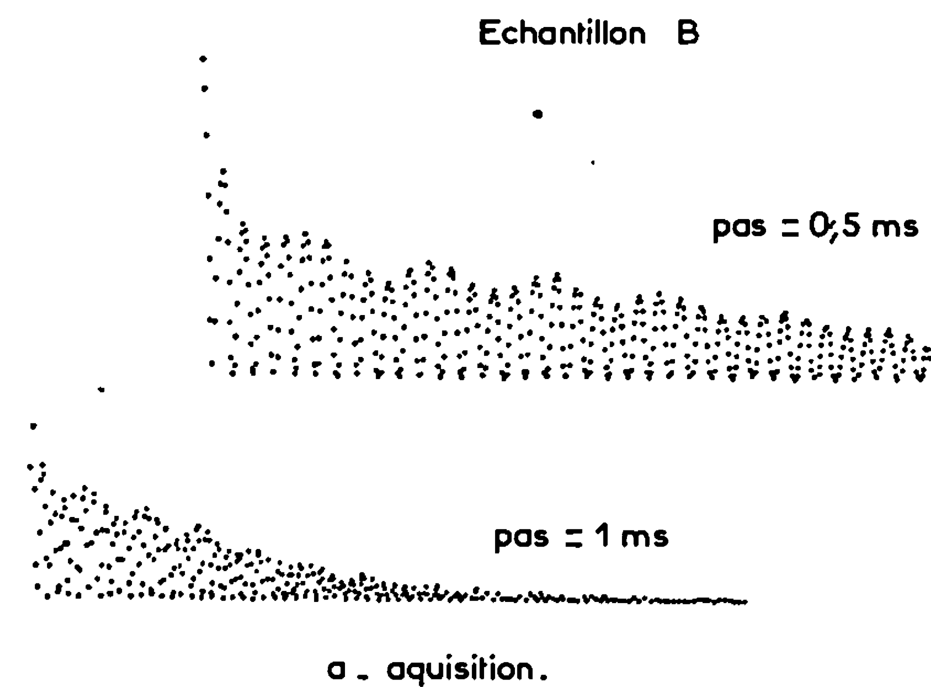
Diverses méthodes de mesures de temps de relaxation longitudinaux d'espèces différentes de protons ont été proposées [(6), (8), (14)]. La méthode de Freeman et Wittekoek (8) consiste à enregistrer pendant la durée d'une impulsion sélective (7) de 360°, le signal d'absorption d'une espèce de spins préparée par une impulsion sélective de 180°. L'intensité maximale absorbée est fonction du délai τ entre les deux impulsions et du temps de relaxation de l'espèce de spins excités.

La méthode suggérée indépendamment par Noggle et Sternlicht et réalisée par Vold et coll. (8) consiste à soumettre le système de spins à une impulsion de préparation non sélective (7) de 180° suivie après un délai τ d'une impulsion non sélective de 90°. La transformée de Fourier du signal de précession libre suivant cette impulsion est en champ homogène, le spectre haute résolution [(9), (10), (11)]. La variation de l'intensité d'une raie d'absorption en fonction de τ conduit au temps de relaxation de l'espèce de protons correspondant à cette raie. Dans cette méthode l'état initial est parfaitement défini et le système de spins n'est pas perturbé pendant la mesure.

Nous avons appliqué la méthode de Hahn (1), « 90, τ, 90, » en champ homogène et exploité la transformée de Fourier du signal de précession libre après chacune des impulsions.

Le spectromètre. — Nous avons utilisé un spectromètre classique, en impulsions non sélectives (construit par la Société Bruker) fournissant des impulsions de 90° de radiofréquence (RF) à 60 MHz et de durée 5 μs. Un ordinateur PDP 8 I, sous contrôle d'un programme, déclenche le circuit

d'émission d'impulsions RF à deux instants séparés d'un délai τ multiple entier de 100 μs (période de l'horloge à cristal de l'ordinateur). L'aimant est celui d'un spectromètre A 60 « Varian ». La tête de mesure, que nous avons construite, permet d'étudier les porte-échantillons tournants de 6 mm de diamètre intérieur.



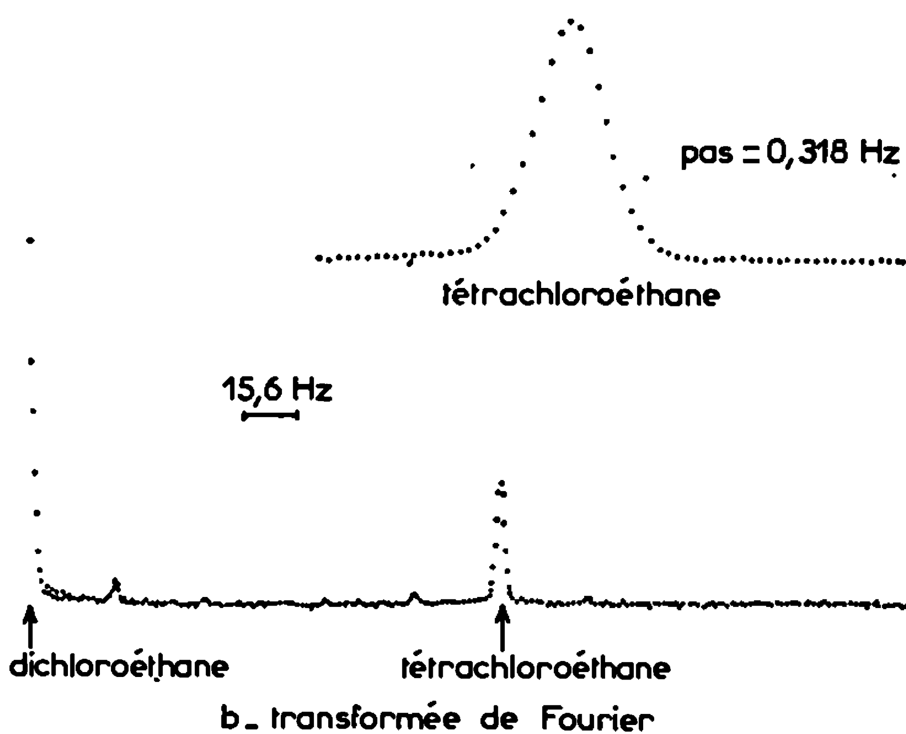
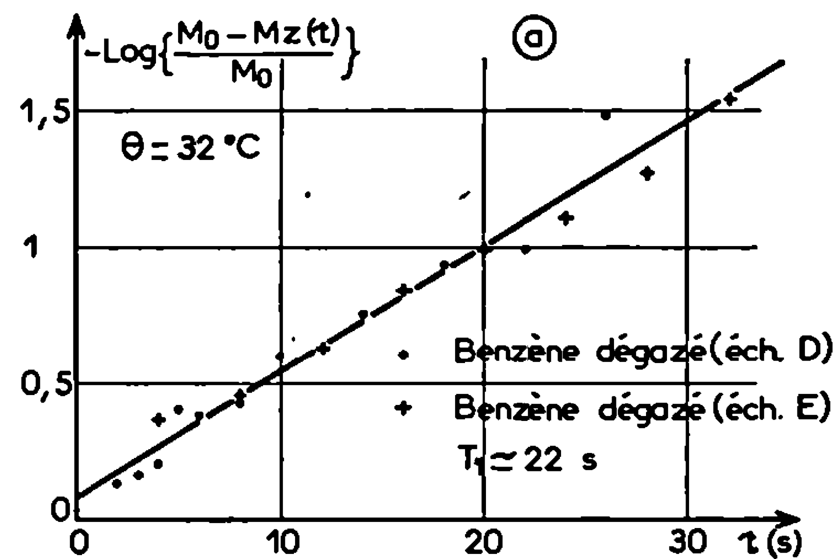


Fig. 1.



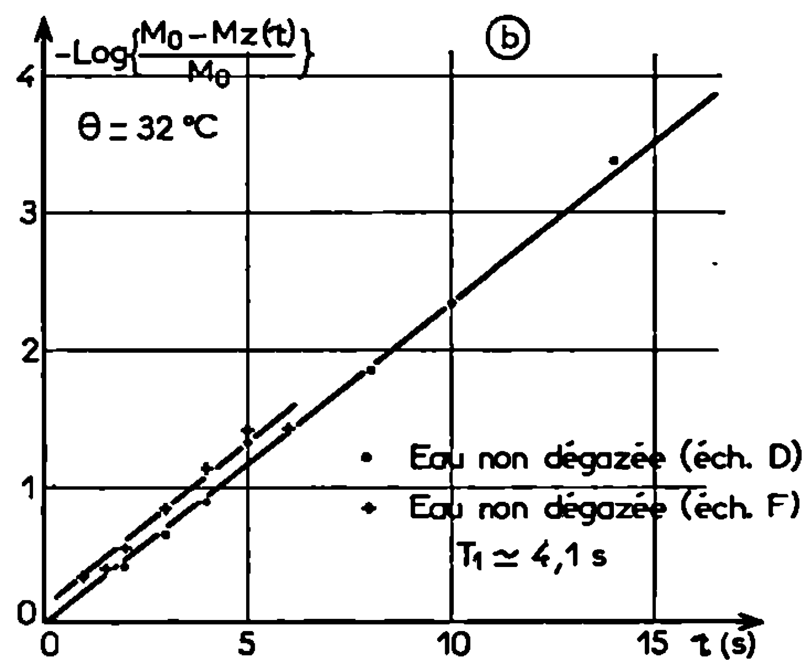


Fig. 2.

Fig. 1. — (*a*) Signal de précession libre d'un mélange DCE/TCE, échantillonné avec des pas de 0,5 et 1 ms (échantillon B).
(*b*) Transformée de Fourier du signal de précession libre précédent (0,5 ms).

Fig. 2. — Exemple de détermination de T_1 à partir de l'évolution des raies étudiées :
(*a*) Benzène dégazé dans l'échantillon D et l'échantillon E;
(*b*) Eau permutée non dégazée dans l'échantillon D et l'échantillon F.

Il est possible de réaliser la séquence d'impulsions nécessaire à la méthode de saturation [15] par une très simple modification du programme.

Acquisition des signaux de précession libre. — Le signal de précession libre, après chacune des deux impulsions est échantillonné puis converti en informations digitales à l'aide d'un échantillon-bloqueur suivi d'un

convertisseur analogique digital de 9 bits et déclenché à intervalles de temps égaux multiples de 100 µs. L'enregistrement des deux signaux est nécessaire si l'on veut réduire les effets des fluctuations de la valeur à l'équilibre thermique de l'aimantation (M_0) et de l'homogénéité, ce qui peut présenter un avantage sur la méthode « 180-τ-90 ».

L'échantillonnage est réalisé sur environ 1 000 points. Le calcul de transformée de Fourier permet de déterminer les composantes du spectre haute résolution avec un pas en fréquence adaptable aux largeurs des raies étudiées. La résolution de l'ensemble après transformée de Fourier est de 2,4 Hz. La figure 1 *a* représente le signal de précession libre acquis sur le mélange 1.2-dichloroéthane (DCE) et 1.1.2.2-tétrachloroéthane (TCE) — échantillon B décrit ci-dessous — avec un pas d'échantillonnage de 0,5 et 1 ms. La figure 1 *b* en est la transformée de Fourier.

RÉSULTATS. — *Résultats obtenus sur le chloroforme.* — Nous avons fait l'étude de l'évolution de la raie du chloroforme en fonction du délai τ sur un mélange équivolumique de tétrachlorure de carbone et de chloroforme (+ 10 % TMS) (échantillon A). Il a été dégazé par la méthode du « freeze-pump-thaw » de manière à éliminer l'effet de l'oxygène dissous ([13]). La valeur trouvée à 32° C est $T_{1\,\text{chloroforme}} = 77 \pm 3$ s. Ce résultat est en bon accord avec celui que nous avons obtenu [([5]), ([12])] par la méthode de Freeman et Wittekoek sur un échantillon de même composition ($T_{1\,\text{chloroforme}} \simeq 72{,}5$ s à 23° C).

Résultats obtenus sur un mélange de DCE et de TCE. — Une étude semblable a été faite sur un mélange dégazé de DCE ($x = 0{,}4$) et TCE ($x = 0{,}6$) sans TMS (échantillon B) et avec 10 % TMS (échantillon C). Les temps de relaxation ainsi mesurés sont, quel que soit l'échantillon, $T_{1\,\text{DCE}} \simeq 11{,}9$ s et $T_{1\,\text{TCE}} \simeq 18{,}1$ s.

Résultats obtenus sur l'eau et le benzène. — Nous avons réalisé un échantillon, noté D, formé de deux tubes cylindriques coaxiaux contenant respectivement du benzène dégazé et de l'eau permutée non dégazée. Les mesures sur D des deux temps de relaxation doivent être identiques à celles réalisées sur deux échantillons individuels contenant du benzène dégazé (échantillon E) et de l'eau permutée non dégazée (échantillon F.) Les figures 2 *a* et 2 *b* représentent — Log $[M_0 - Mz(\tau)]/M_0 = f(\tau)$ $[Mz(\tau)$ est la magnétisation longitudinale à la date $\tau)]$; elles montrent que les résultats sont indépendants du porte-échantillon et de la composition des signaux de précession libre de deux espèces de spins. Les valeurs trouvées ($T_{1\,\text{eau}} \simeq 4{,}1$ s et $T_{1\,\text{benzène}} \simeq 22$ s) sont en accord avec celles obtenues par d'autres auteurs [([16]), ([17])].

Remarque. — Le fait que les droites ne passent pas par l'origine (fig. 2) est dû au mauvais réglage de la durée des impulsions de 90° ([5]). Cela est éliminé en utilisant la méthode de saturation.

CONCLUSION. — La méthode d'impulsions non sélectives et transformation de Fourier permet la détermination simultanée des temps de relaxation des diverses espèces de spins non couplés d'un même échantillon. La limite inférieure des temps de relaxation mesurés est fonction de la durée du signal de précession libre après impulsion, durée qui peut facilement être réduite à 1 ms par application d'un gradient de champ entre les deux impulsions de 90°.

M. B. Lemanceau nous a, par ses conseils, permis d'entreprendre et de mener à bien ce travail.

(*) Séance du 1er juin 1970.

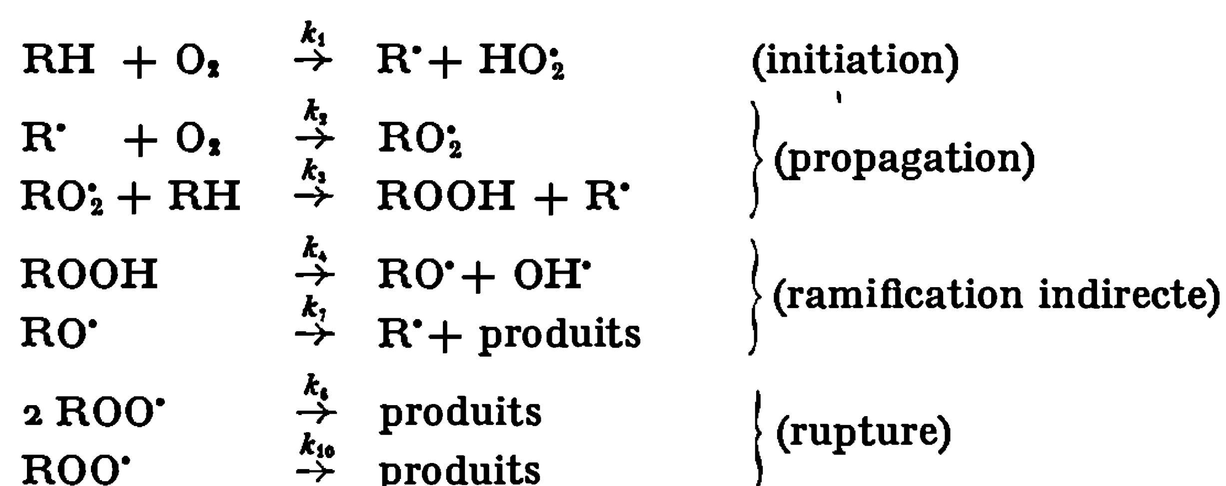
(1) E. L. HAHN, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 580.
(2) H. Y. CARR et E. H. PURCELL, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 630.
(3) S. MEIBOOM et D. GILL, *Rev. Sci. Instr.*, 29, 1958, p. 688.
(4) A. CSAKI, *Thèse* n° 1352, Université de Genève, 1963.
(5) P. LALANNE, *Thèse de 3e cycle* n° 752, Bordeaux, 1970.
(6) R. FREEMAN et S. WITTEKOEK, *J. Magn. Res.*, 1, 1969, p. 238.
(7) H. S. GUTOWSKY, R. L. VOLD et E. J. WELLS, *J. Chem. Phys.*, 43, n° 11, 1965, p. 4107.
(8) R. L. VOLD, J. S. WAUGH, M. P. KLEIN et D. E. PHELPS, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 3831.
(9) I. J. LOWE et R. E. NORBERG, *Phys. Rev.*, 107, n° 1, 1957, p. 46.
(10) A. ABRAGAM, *Les principes du Magnétisme Nucléaire*, Presses Universitaires de France, Paris, 1961.
(11) R. R. ERNST et W. A. ANDERSON, *Rev. Sci. Instr.*, 37, n° 1, 1966, p. 93.
(12) P. LALANNE et S. ELETR, *Rev. Sci. Instr.*, 41, n° 1, 1970, p. 71.
(13) C. CHIAROTTI, G. CRISTIANI et L. GIULOTTO, *Nuovo Cimento*, 1, 1955, p. 863.
(14) R. FREEMAN et H. D. W. HILL, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 3140.
(15) H. A. W. DIETRICH, *Ph. D. Thesis*, 1968.
(16) J. Y. HACHE, *Thèse de 3e cycle*, n° 733, Bordeaux, 1970.
(17) J. S. BLICHARSKY, *Acta Physica Polonica*, 6, n° 12, 1962, p. 521.

(*Centre de Recherches Paul Pascal,*
Domaine Universitaire,
33-Talence, Gironde.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude sur ordinateur de la cinétique de réactions en chaînes à ramification indirecte.* Note (*) de Mme **Françoise Langrand**, MM. **Jacques Montastier** et **Michel Lucquin**, présentée par M. Paul Laffitte.

Intégration numérique du système d'équations cinétiques d'un schéma d'hydroperoxydation. Ce schéma est appliqué à l'oxydation des hydrocarbures ou des aldéhydes et les constantes de vitesse sont celles données dans la littérature. On montre que la grande vitesse d'initiation des aldéhydes entraîne la suppression de la courbe en S de consommation du réactif minoritaire.

Le schéma réactionnel qui rend compte des nombreux résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation lente de basse température des mélanges suffisamment pauvres en hydrocarbure ([1]) fait intervenir deux réactifs initiaux, trois sortes de radicaux propagateurs de chaînes et un composé intermédiaire ROOH dont la décomposition initie de nouvelles chaînes :



$RH + O_2 \xrightarrow{k_1} R^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ (initiation)

$R^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_2} RO_2^{\cdot}$
$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_3} ROOH + R^{\cdot}$ (propagation)

$ROOH \xrightarrow{k_4} RO^{\cdot} + OH^{\cdot}$
$RO^{\cdot} \xrightarrow{k_7} R^{\cdot} + \text{produits}$ (ramification indirecte)

$2\,ROO^{\cdot} \xrightarrow{k_8} \text{produits}$
$ROO^{\cdot} \xrightarrow{k_{10}} \text{produits}$ (rupture)

Pour les concentrations élevées en oxygène, nous avons simplifié au maximum ce schéma en considérant un seul réactif I, un centre actif X et un composé intermédiaire D responsable de la ramification.

Quand l'oxygène est en excès dans le mélange réactionnel, on peut négliger sa consommation et ne considérer que celle du réactif minoritaire, l'hydrocarbure. De plus, dans ces conditions, les radicaux alcoyle formés se transforment très rapidement par la réaction 2 en radicaux peroxyle. On peut donc négliger cette réaction et ne pas tenir compte des radicaux $R^{\cdot}$. Ceci justifie les étapes d'initiation et de propagation de la chaîne primaire du schéma simplifié de la figure (I représente l'hydrocarbure, X les radicaux peroxyle).

A 300°C, les constantes de vitesse des réactions successives 4 et 7 calculées avec $A = 10^{13}\ s^{-1}$ et $E_4 \simeq 2\ E_7 = 40$ kcal.mole^{-1} valent respectivement 10^{-3} et $10^5\ s^{-1}$. Les réactions 4, 7 et 2, qui contribuent à la ramification indirecte, peuvent donc être groupées en une seule étape, dont la constante de vitesse est celle de la réaction la plus lente, c'est-à-dire k_4 ; F représente les produits de la réaction. Nous ne considérons que la rupture quadratique en phase homogène, ce qui est surtout valable aux pressions élevées.

Un tel schéma réactionnel a été envisagé pour l'oxydation des hydrocarbures (propane, butane par exemple) à 300°C, sous 250 Torr et pour une concentration de 20 % en RH. Dans ces conditions, la concentration initiale en hydrocarbure, I_0, vaut $1,4.10^{-3}$ mole.l^{-1}; les constantes de vitesse sont calculées à partir des valeurs des facteurs préexponentiels A (en s^{-1} ou l.mole^{-1}.s^{-1}) et des énergies d'activation E (en kcal.mole^{-1})

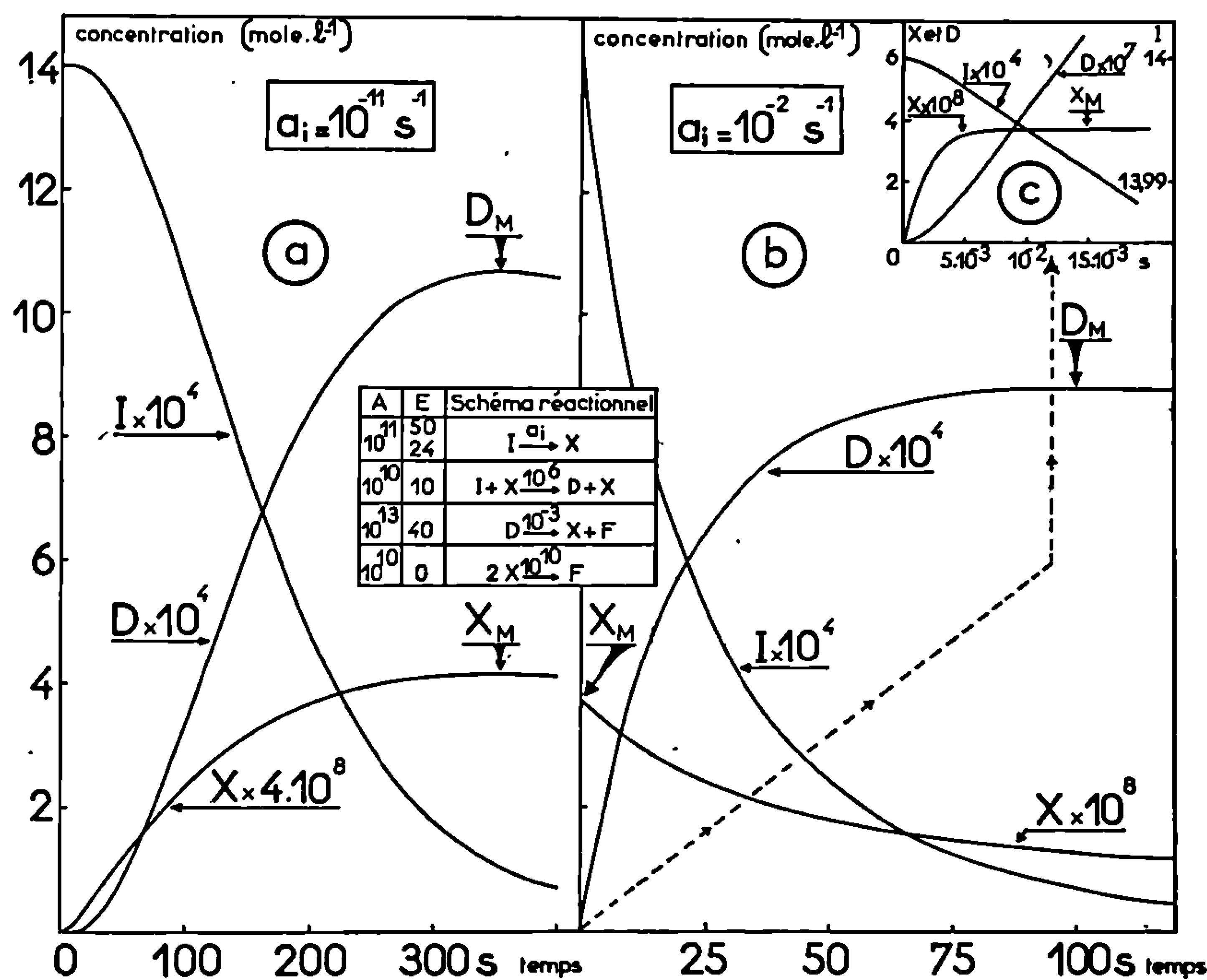


Fig. 1.

données dans la littérature (*fig.* 1). Elles sont exprimées en s^{-1} et en l.mole^{-1}.s^{-1} respectivement pour les réactions mono et bi-moléculaires,

$$a_i = k_1 (O_2) = 10^{11} \times 5,6.10^{-3} \times e^{-\frac{50\,000}{1146}} \simeq 10^{-11} s^{-1}.$$

Ce schéma peut également s'appliquer à l'oxydation lente des aldéhydes, mais à température un peu plus basse car, à 300°C et à 20 %, l'explosion froide se produit à pression relativement faible ([2]). A 223°C, 20 % et sous 220 Torr, la concentration initiale en aldéhyde a la même valeur que précédemment et les constantes de vitesse des étapes de propagation, de ramification et de rupture sont sensiblement les mêmes que celles des hydrocarbures. Par contre, l'énergie d'activation de la réaction d'initiation vaut 24 kcal.mole^{-1} et la vitesse d'initiation est 10^9 fois plus grande que celle des hydrocarbures.

Les équations cinétiques s'écrivent :

$$\frac{dI}{dt} = - a_i I - 10^6 IX,$$

$$\frac{dX}{dt} = a_i I + 10^{-3} D - 10^{10} X^2,$$

$$\frac{dD}{dt} = 10^6 IX - 10^{-3} D,$$

$$a_i = 10^{-11} \text{ et } 10^{-2} \quad \text{et} \quad I_0 = 1{,}4.10^{-3}.$$

Le calcul, à chaque instant, des concentrations I, X et D a été effectué à l'aide d'un ordinateur Bull GE de type M 40. Le programme en Algol de résolution de ce système d'équations différentielles par la méthode de Runge-Kutta a été mis au point au Laboratoire de Calcul de la Faculté des Sciences de Lille [3]. Le choix du pas d'intégration s'est avéré délicat. Pour des valeurs trop grandes nous avons obtenu des phénomènes d'instabilité numérique et des résultats erronés. Pour $a_i = 10^{-11}$, la résolution a nécessité un pas de 10^{-2}. Par contre, pour $a_i = 10^{-2}$, il a fallu utiliser un pas plus faible; les résultats obtenus avec 2.10^{-3} et 10^{-3} sont identiques.

Sur les courbes de la figure 1 *a*, relatives à l'oxydation des hydrocarbures, on remarque que :

1° les concentrations en centres actifs X et en composé intermédiaire D sont maximales en même temps, au bout de 5 mn 27 s. Cette période est de l'ordre de grandeur des périodes d'induction mesurées expérimentalement [1]. Il faut noter que ces maximums sont peu marqués. On peut donc se demander si la ramification est effective. La valeur de X_M calculée en considérant une réaction en chaînes linéaires est au moins 10^4 fois plus faible. Ceci montre que la ramification est loin d'être négligeable;

2° la concentration des centres actifs est toujours très faible par rapport à celle du composé qui ramifie. Au maximum, le rapport X_M/D_M vaut 10^{-5}.

Quand la vitesse d'initiation est grande (*fig.* 1 *b*), I se consomme avec une vitesse qui est maximale pratiquement au début. Une courbe identique a été trouvée expérimentalement pour la consommation de l'acétaldéhyde [4]. Sur la figure 1 *c*, sont reportés les résultats des calculs effectués avec un pas de 10^{-5}. On remarque que la concentration en X est également maximale au bout d'un temps extrêmement court ($t = 1{,}5.10^{-2}$ s) et qu'alors la consommation en I est très faible (0,07 %). Par contre, D passe par un maximum au bout de 100 s. Comme l'initiation est ici très importante, la ramification est négligeable dans l'expression de la vitesse de formation des centres actifs.

Dans ce cas, on a une réaction en chaînes linéaires et on trouve les mêmes valeurs de X_M et de τ que celles obtenues sur la figure 1 *c*. En effet,

on a, en négligeant la consommation des réactifs :

$$X = \left(\frac{a_i I_0}{10^{10}}\right)^{\frac{1}{2}} \text{th}\left[t\,(a_i I_0 10^{10})^{\frac{1}{2}}\right],$$

$$X_M = (10^{-10}\, a_i I_0)^{\frac{1}{2}} = 3{,}7.10^{-8}\ \text{mole.l}^{-1},$$

quand

$$\tau = (a_i I_0 10^{10})^{-\frac{1}{2}} = 0{,}27.10^{-2}\ \text{s}, \qquad X = 0{,}76 X_M.$$

Il faut remarquer cependant que dans les stades ultérieurs de la réaction la ramification deviendra de moins en moins négligeable. Au maximum de D, par exemple, les vitesses d'initiation et de ramification valent respectivement $0{,}6.10^{-6}$ et $0{,}9.10^{-6}$ mole.$l^{-1}.s^{-1}$.

L'étude de ces deux schémas réactionnels où seule la vitesse d'initiation diffère, montre donc qu'une initiation importante fait disparaître le caractère auto-accéléré des réactions en chaînes à ramification indirecte. Ceci a déjà été mentionné par Shtern (5) à propos de l'oxydation des hydrocarbures catalysée par NO_2. Il attribue la suppression de la courbe en S à la réaction d'initiation



plus rapide que celle se produisant lors de la réaction non catalysée :



M[me] Rémy, Ingénieur au C.N.R.S., a bien voulu se charger de l'exploitation des programmes.

(*) Séance du 1[er] juin 1970.

(1) M. Lefebvre et M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 784.
(2) J. Chamboux et M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 797 et 60, 1963, p. 521.
(3) J. M. Vilain, *Procédures Algol en Analyse numérique*, C.N.R.S., 1967, p. 178.
(4) V. Viossat, J. Chamboux et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1966, p. 3585.
(5) V. Ya. Shtern, *The gas phase oxidation of hydrocarbons*, Pergamon Press, 1964, p. 677.

(*Laboratoire de Chimie de la Combustion,*
Faculté des Sciences de Lille,
B.P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Signification physique de la fonction du degré d'avancement, dans l'expression à variables séparées de la vitesse, en cinétique des systèmes solides-gaz.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Paul Laffitte.

Dans une conception d'ensemble de la cinétique des systèmes solides-gaz reliant les processus élémentaires en lesquels se décompose la réaction à l'évolution morphologique des phases solides, on montre l'importance de la notion de vitesse spécifique à l'état stationnaire.

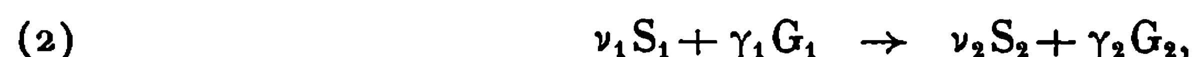
Nos travaux antérieurs ([1]) ont mis expérimentalement en évidence l'existence, dans l'évolution des systèmes solides-gaz de changements de régimes cinétiques que nous avons proposé d'appeler « de première espèce » et « de seconde espèce » ([2]). L'interprétation que nous avons donnée des premiers est fondée sur une démarche analogue à celle qui permet de rendre compte des changements de molécularité dans les séquences homogènes ou catalytiques de processus élémentaires ([3]), à partir de l'approximation de l'état quasi stationnaire. Au lieu d'émettre quelque hypothèse quant à l'existence d'une étape qui limite la vitesse, nous avons cherché à établir, pour différents types de systèmes [([4]), ([5])] des lois de vitesse complète pouvant se simplifier suivant l'ordre de grandeur relatif des constantes de vitesse des différents processus. Il convient de remarquer que les processus d'adsorption, de transfert aux interfaces, de diffusion, etc., que nous avons qualifiés à dessein de « réactions ou phénomènes partiels » ([4]) ne sont pas, en général, des processus élémentaires mais peuvent se décomposer en étapes dont la formulation reste encore pour une bonne part hypothétique ([6]) faute de données expérimentales. Cependant, leur existence n'est pas douteuse.

Nous nous proposons, dans cette Note, de préciser la signification physique à attribuer à la fonction $f(\xi)$ de l'expression de la vitesse variables séparées :

$$\frac{d\xi}{dt} = k(\mathrm{T}, \mathrm{P})\, f(\xi) \qquad (1)$$

et à partir de là de relier, dans une conception d'ensemble, les processus élémentaires dont dépendent les lois de variation de la vitesse en fonction de la température et des pressions partielles des gaz aux modes d'évolution des solides à température et pressions constantes décrits à l'aide de modèles.

Dans un système solide-gaz ouvert, où la transformation est représentée par l'équation isolée stœchiométriquement simple :



$$\nu_1 \mathrm{S}_1 + \gamma_1 \mathrm{G}_1 \rightarrow \nu_2 \mathrm{S}_2 + \gamma_2 \mathrm{G}_2, \qquad (2)$$

les pressions partielles P_1 et P_2 sont maintenues constantes. Dans le cas général, l'expression de la vitesse est

$$\frac{d\xi}{dt} = v(T, P_1, P_2; \xi). \tag{3}$$

De même que le degré d'avancement ξ, elle est une propriété extensive du système, mais il n'est pas habituellement possible de définir une vitesse globale spécifique en rapportant cette vitesse à l'unité d'étendue d'une seule portion de l'espace.

La difficulté vient de ce que les processus élémentaires de la séquence de croissance des germes ne sont pas nécessairement tous localisés dans la même portion de l'espace. Nous conviendrons d'appeler « domaine uniforme d'extension », le domaine bi- ou tridimensionnel, uniforme en composition, température et pression, où l'on peut situer le complexe activé de chaque étape. Les centres actifs de l'état initial et de l'état final appartiennent aux phases contiguës où l'on peut définir leurs concentrations. Si, dans ces phases, les concentrations de ces centres actifs ne sont pas uniformes, des processus de diffusion assurent leur migration d'un domaine d'extension au domaine voisin. A l'état quasi stationnaire ces processus de diffusion sont assimilables à un ensemble de processus élémentaires appartenant à la séquence et dont les domaines uniformes seraient les surfaces équipotentielles [7].

Ainsi, conviendra-t-il de subdiviser la séquence d'étapes de croissance en sous-séquences rattachées aux domaines uniformes d'extension constituant leur terrain réactionnel.

A. Cas où la germination est initialement instantanée. — Par exemple, la séquence de croissance d'une couche épaisse d'oxyde protecteur d'un métal se subdivise en une sous-séquence ayant comme domaine d'extension l'interface externe oxyde-gaz, une autre sous-séquence à l'interface interne métal-oxyde reliée à la précédente par la sous-séquence de diffusion.

Si les vitesses de toutes les étapes sont, au plus, d'ordre 1 par rapport aux centres actifs, la vitesse complète pourra prendre la forme de la loi des lenteurs (3) :

$$\frac{dt}{d\xi} = \left(\frac{1}{k_{e_1}} + \frac{1}{k_{e_2}} + \ldots + \frac{1}{k_{e_r}} + \ldots\right)\frac{1}{E(\xi)} + \frac{1}{k_{\overline{D}}\,D(\xi)} + \left(\frac{1}{k_{i_1}} + \ldots + \frac{1}{k_{i_r}} + \ldots\right)\frac{1}{I(\xi)}. \tag{4}$$

Elle s'écrit sous cette forme car il est possible, dans chaque sous-séquence ayant un domaine uniforme d'extension propre de combiner entre elles les vitesses spécifiques (par unité du domaine d'extension) des processus élémentaires qui en font partie.

On peut prévoir différents cas :

a. Une seule étape de la séquence est déterminante, par exemple une étape de la sous-séquence interfaciale externe : e_r. La vitesse est

alors

$$\frac{d\xi}{dt} = k_{e_r}(\mathrm{T}, \mathrm{P}_1, \mathrm{P}_2)\,\mathrm{E}(\xi). \tag{5}$$

Si la germination, qu'on supposera initialement instantanée n'intervient pas, les résultats expérimentaux pour une suite de valeurs de l'un des facteurs d'action T, P_1, P_2, les autres restant constants, donnent des familles de courbes $\xi(t)$ dans lesquelles l'une est transformable en l'autre par affinité parallèlement à l'axe du temps [(8), (9)].

Il en sera de même pour les courbes construites en portant les tangentes $d\xi/dt$ des courbes précédentes en fonction de ξ : elles se transforment l'une en l'autre par affinité parallèlement à l'axe des vitesses. Donc, à un facteur constant près multipliant l'échelle des vitesses, une courbe expérimentale telle que $v(\xi)$ donne l'allure de $\mathrm{E}(\xi)$. Comme $k_{e_r}(\mathrm{T}, \mathrm{P}_1, \mathrm{P}_2)$ représente la vitesse spécifique de l'étape déterminante à l'état stationnaire (par unité de son domaine uniforme d'extension), soit, dans l'exemple proposé :

$$k_{e_r}(\mathrm{T}, \mathrm{P}_1, \mathrm{P}_2) = \frac{v(\xi)}{\mathrm{A}_e(\xi)} = \frac{1}{\mathrm{E}(\xi)}\frac{d\xi}{dt}, \tag{6}$$

l'aire de l'interface externe oxyde-gaz au degré d'avancement ξ est $\mathrm{A}(\xi) = \mathrm{E}(\xi)$.

Ainsi, dans ce cas, on peut définir une vitesse globale spécifique et l'allure de la variation de l'aire de l'interface externe est donnée par $v(\xi)$. Il suffira d'une mesure expérimentale en un point pour étalonner $v(\xi)$ en $\mathrm{A}_e(\xi)$; dans tout le domaine de température et de pressions où le régime défini par cette étape déterminante se conserve, c'est un invariant par rapport à ces facteurs d'action. D'autre part, les lois de vitesse en fonction de la température ou des pressions partielles pourront être obtenues graphiquement et se conserveront à toute valeur de l'avancement.

b. La combinaison de deux étapes d'une même sous-séquence est déterminante, par exemple : e_1 et e_2, on voit que toute courbe $v(\xi)$ donnera encore l'allure de l'aire $\mathrm{E}(\xi)$: en revanche, les lois de vitesse des deux processus en fonction des facteurs d'action ne pourront plus être obtenues.

c. La combinaison d'au moins deux processus appartenant à des sous-séquences différentes est déterminante, par exemple e_r et i_r. Les courbes $v(\xi)$ ne sont plus transformables l'une en l'autre par affinité, pas plus que les courbes d'avancement, car

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_{e_r} k_{i_r} \mathrm{E}(\xi)\,\mathrm{I}(\xi)}{k_{i_r}\mathrm{I}(\xi) + k_{e_r}\mathrm{E}(\xi)} \tag{7}$$

n'est pas de la forme $k(\mathrm{T}, \mathrm{P}_1, \mathrm{P}_2)\,f(\xi)$, à moins que la variation du facteur d'action ne revienne à une multiplication des deux constantes k_{e_r} et k_{i_r} par un coefficient identique (10).

Il n'est plus possible de définir une vitesse spécifique pour l'ensemble de la réaction, et les variations des aires interfaciales $\mathrm{E}(\xi)$ et $\mathrm{I}(\xi)$ ne

peuvent pas être tirées de l'expérience sans passer par une interprétation à partir d'un modèle.

B. GERMINATION LENTE. — Les courbes d'avancement (ou les courbes de vitesse) ne sont généralement plus transformables en l'une d'elles par affinité. En effet, la réaction isolée du système doit se décomposer en une séquence de germination pouvant différer de la séquence de croissance par le nombre et la nature des étapes aussi bien que des domaines d'extension.

Lorsqu'il existe un seul domaine d'extension de croissance, la courbe $\nu(\xi)$ à température et pressions partielles constantes représente encore sa variation mais ce n'est plus un invariant par rapport aux facteurs d'action. La méthode d'isolement ([8]) peut cependant permettre de déterminer les lois de vitesse de croissance en fonction des facteurs d'action à l'aide des courbes transformables par affinité obtenues par variations successives de l'un d'eux à partir du degré d'avancement ξ_0^0 auquel est amené chaque fois le système dans les mêmes conditions.

En prenant ξ_0^0 comme origine commune, l'équation de cette famille de courbes serait en effet de la forme

$$\frac{1}{\nu(\xi_0^0) + f(\xi - \xi_0^0)} \frac{d\xi}{dt} = k(T, P_1, P_2). \tag{8}$$

Des relations géométriques peuvent être établies entre la vitesse de croissance radiale k_2 des modèles et la vitesse spécifique de croissance dépendant de la combinaison d'étapes déterminante. Dans le cas de germes tridimensionnels, nous avons établi la proportionnalité de ces deux grandeurs ([5]).

L'organisation d'expériences et l'exploitation de leurs résultats peuvent se fonder rationnellement sur cette construction théorique.

(*) Séance du 8 juin 1970.

([1]) P. BARRET, L. C. DUFOUR et Mme D. DELAFOSSE, *Reactivity of solids*, Wiley, New York, 1969, p. 507.
([2]) P. BARRET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 168.
([3]) P. BARRET, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1545.
([4]) P. BARRET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 856.
([5]) P. BARRET, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 73.
([6]) M. SOUSTELLE, *J. Chim. Phys.*, 67, nº 2, 1970, p. 240.
([7]) J. A. CHRISTIANSEN, *Advances in Catalysis*, 5, 1953, p. 311.
([8]) B. DELMON, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 1961, p. 1477.
([9]) A. PACAULT, *Symposium Nobel*, V, Stockholm, 1967.
([10]) P. BARRET, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 944.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or).

CATALYSE. — *Décomposition de l'acide formique sur l'oxyde de titane.* Note (*) de MM. **Miguel Angel Enriquez**, **Jacques Fraissard** et **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Laffitte.

La sélectivité catalytique de TiO_2 vis-à-vis de la décomposition de HCOOH (déshydrogénation et déshydratation) dépend des températures d'expérience et de traitement préalable du solide. La variation parallèle des constantes de vitesse et du nombre de centres donneurs d'électron montre que ces derniers sont actifs dans ces réactions.

L'acide formique peut se décomposer suivant les réactions



$$HCOOH \xrightarrow{(1)} H_2O + CO \quad \text{et} \quad HCOOH \xrightarrow{(2)} H_2 + CO_2$$

avec, dans quelques cas, formation de formaldéhyde. Cette décomposition est fréquemment étudiée comme « réaction test » des catalyseurs, mais a cependant été peu réalisée en présence de TiO_2 [(1), (2)].

L'oxyde de titane utilisé est préparé en versant 6 ml de $TiCl_4$ dans 150 ml d'eau maintenue à 0°C environ. La solution H_2TiO_3 obtenue est neutralisée par NaOH-2N (pH 7,5), mise 5 mn à l'ébullition à reflux, puis filtrée. Le précipité est lavé jusqu'à élimination complète des ions Cl^-.

L'acide formique, maintenu à 0°C, est entraîné par un courant d'azote (taux d'impuretés $< 5.10^{-6}$) vers le réacteur contenant TiO_2 traité initialement 10 h, sous 10^{-4} Torr, à une température T comprise entre 250 et 500°C. Les quantités d'oxyde utilisé (15 mg) et d'acide entraîné ($23,3.10^{-3}$ g.mn^{-1}) sont choisies afin que le taux de décomposition soit inférieur à 6 % dans un domaine de température d'expérience convenable.

1. Évolution de la sélectivité du catalyseur en fonction de la température *t* d'expérience. — Étudions en premier la réaction sur TiO_2 traité à 300°C sous vide. La décomposition de HCOOH débute vers 150°C et se fait uniquement suivant la réaction (1) si la température d'expérience *t* reste comprise entre 150 et 200°C. Pour des valeurs plus élevées de cette dernière, nous observons parallèlement la formation de CO_2. Nous avons défini la sélectivité du catalyseur à l'aide du rapport $S = [CO]/[CO_2]$. Nous constatons que celui-ci varie beaucoup avec *t*; il décroît, par exemple, de 12,7 à 4,8 quand *t* augmente de 210 à 270°C. Les valeurs des énergies d'activation sont :

$$E_{CO} = 17,1 \pm 0,9 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad \text{et} \quad E_{CO_2} = 19 \pm 1,3 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

2. Influence de la température T de traitement préalable de l'oxyde. — Lorsque la température T est comprise entre 250 et 500°C, l'énergie d'activation E_{CO} de la réaction (1) reste voisine de 17 kcal.mole^{-1}.

Celle, E_{CO_2}, de la réaction (2) est de l'ordre de 20 ou 30 kcal.mole^{-1} suivant que T est inférieur ou supérieur à 300°C. A partir de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence déterminés dans chaque cas, nous avons calculé les constantes de vitesse K_{CO} et K_{CO_2}. La figure 1 donne les valeurs K_{CO}, rapportées à l'unité de surface du catalyseur, en fonction de la température T. Les différentes courbes correspondent aux températures de décom-

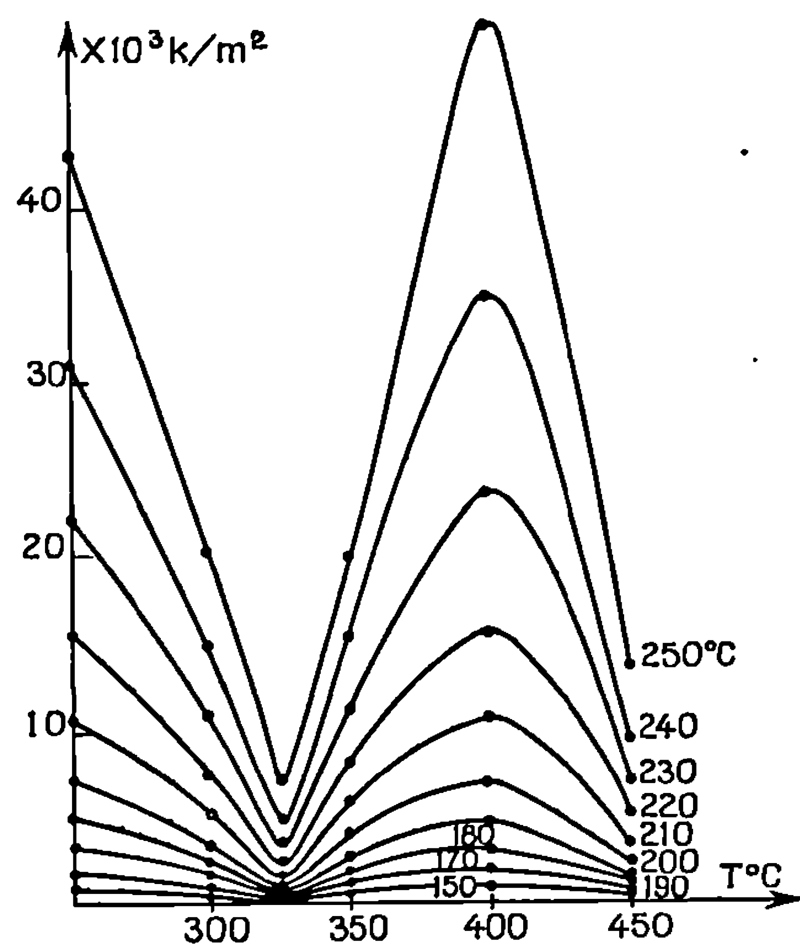


Fig. 1.

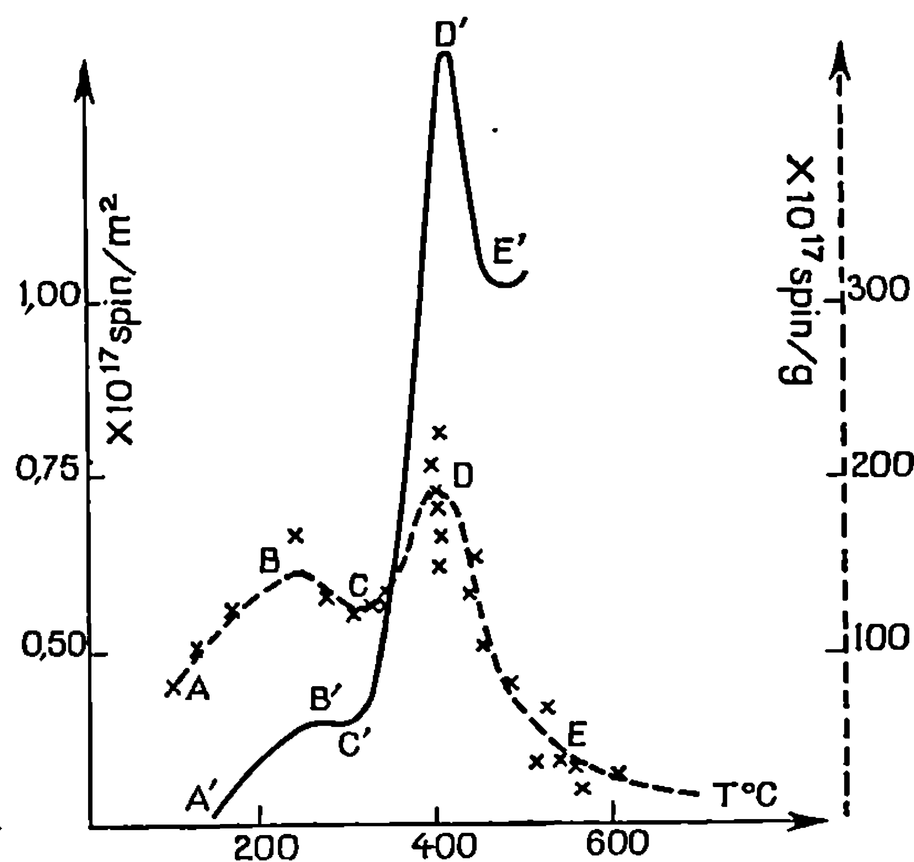


Fig. 2.

position comprises entre 150 et 250°C. Nous constatons qu'elles ont toutes la même variation : K_{CO}/m^2 décroît lorsque T augmente de 250 à 325°C, passe par un minimum très net pour cette dernière température, puis présente ensuite un maximum prononcé correspondant à T = 400°C environ.

L'évolution de K_{CO_2} en fonction des températures de traitement T et de décomposition t est semblable à celle de K_{CO}, à un léger décalage près du minimum et du maximum vers les basses valeurs de T. La sélectivité catalytique dépend aussi du traitement initial de TiO_2. Ainsi pour $t = 230$°C, le rapport S prend les valeurs 5,7 ou 11,4 suivant que T est égale à 250 ou 400°C. La variation des constantes K_{CO} et K_{CO_2} doit traduire un changement de la nature ou du nombre des centres actifs en fonction de T.

3. Nature des centres actifs. — Il est possible de déceler à la surface des oxydes divisés les sites accepteurs ([3]) ou donneurs ([4]) d'électron par adsorption de composés présentant respectivement un potentiel d'ionisation suffisamment faible ou une grande affinité électronique.

Après adsorption de pérylène, nous n'avons pu mettre en évidence par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) un complexe positif paramagnétique. Ceci semble montrer qu'il n'y a pas de centre accepteur d'électron. On ne peut cependant l'affirmer car ces derniers pourraient être mis en évidence par utilisation d'un composé ayant un potentiel d'ionisation beaucoup plus faible que celui du pérylène (7,5eV). En revanche, après adsorption de tétracyanoéthylène, composé possédant une grande affinité électronique, nous avons détecté par R. P. E. le signal caractéristique de l'ion $TCNE^-$ et mis en évidence l'existence de centres donneurs d'électron sur la surface de nos échantillons [6]. La courbe donnant la variation du nombre de ces sites par unité de surface en fonction de la température T de traitement est reproduite sur la figure 2. Elle présente deux maximums, B et D, et un minimum C pour T voisine de 325°C.

L'évolution parallèle, en fonction de la température de traitement de TiO_2, des constantes de vitesse K_{CO_2} et K_{CO} et du nombre de centres donneurs d'électron, montre que ces derniers doivent être actifs dans les réactions de décomposition de TiO_2. Afin de vérifier ce résultat nous avons procédé à des essais de réaction sur l'oxyde empoisonné : deux échantillons de TiO_2, traités à 250 et 400°C sous 10^{-4} Torr, sont mis en contact de la vapeur de TCNE à 150°C pendant 12 h. Le TCNE n'ayant pas réagi avec les centres donneurs est ensuite éliminé par pompage. Les expériences de décomposition de HCOOH menées en présence de ces échantillons ainsi traités montrent que la réaction de déshydratation est presque totalement inhibée. En effet, on obtient une quantité de CO égale à 5 % de celle dégagée en présence de TiO_2 non empoisonné.

Conclusion. — L'oxyde de titane catalyse la réaction de décomposition de l'acide formique. La sélectivité catalytique évolue en fonction de la température d'expérience. Lorsque celle-ci est inférieure à 200°C environ cet oxyde est uniquement déshydratant; il devient partiellement déshydrogénant pour des températures plus élevées. Dans l'état actuel de nos travaux nous ne pouvons préciser si le gaz carbonique formé provient directement de l'acide formique ou s'il est dû à une réaction secondaire d'oxydation de l'oxyde de carbone.

L'évolution parallèle des constantes de vitesse des réactions de déshydrogénation ou de déshydratation, et du nombre de centres donneurs d'électron détectés par R. P. E. après adsorption de TCNE semble montrer que ces derniers sont actifs dans la réaction de décomposition de HCOOH. Ce résultat est confirmé par la désactivation des échantillons lors de l'empoisonnement au TCNE.

Nos conclusions sont de plus en accord avec celles de Criado et coll. [2]. Ces derniers, en effet, relient le caractère déshydratant aux groupes OH basiques de TiO_2 chauffé sous air; ceux-ci sont en nombre relativement important par rapport à nos échantillons déshydratés sous 10^{-4} Torr.

Or les parties AC et CE de la figure 2 sont attribuées ([5]) aux groupes OH^- d'une part, aux ions O^{2-} présentant un faible degré de coordination, et aux ions Ti^{3+} créés par réduction lors du chauffage sous vide d'autre part.

(*) Séance du 25 mai 1970.

([1]) Z. G. Szabo et F. Solymosi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 21, 1960, p. 161.

([2]) J. M. Criado, J. Dominguez, F. Gonzales, G. Munuera et J. M. Trillo, 4e *Congrès international de Catalyse*, Moscou, 1968.

([3]) J. J. Rooney et R. C. Pink, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 70.

([4]) B. D. Flockhart, C. Naccache, J. A. N. Scott et R. C. Pink, *Chem. Commun.*, 1965, p. 238.

([5]) M. Che, C. Naccache et B. Imelik, *J. Catalysis*, 1970 (sous presse).

([6]) M. Theollier nous a apporté son aide technique lors de ces dosages.

(*Laboratoire de Chimie générale*
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e
et *Institut de Recherches sur la Catalyse*,
C. N. R. S.,
boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-*Villeurbanne*, *Rhône*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Hypothèses extrathermodynamiques et potentiels de jonction.* Note (*) de M. **René Gaboriaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les hypothèses extrathermodynamiques portant sur les coefficients de transfert de divers solutés permettent de calculer, *a priori*, le potentiel de jonction entre deux solutions saturées d'un même électrolyte dans deux milieux différents. L'expression analytique de ce potentiel permet de prévoir la f. é. m. de piles où ces jonctions interviennent, ce qui a été vérifié expérimentalement.

Pour raccorder entre elles les différentes échelles d'acidité établies dans des milieux différents, diverses hypothèses « extrathermodynamiques » ont été avancées et peuvent être classées en deux familles selon qu'elles se rapportent aux coefficients de transfert Γ de diverses particules en solution ou qu'elles reposent sur l'évaluation d'un potentiel de jonction entre deux milieux différents. Cependant, ces deux méthodes de calcul sont étroitement liées et toute hypothèse sur les Γ implique le calcul d'un potentiel de jonction et réciproquement.

Si ${}^{S}\mu^{0}(i)$ désigne le potentiel chimique standard d'un soluté i, de charge z_i, dans un solvant S, le coefficient de transfert de ce soluté entre l'eau (E) et le milieu S est défini par : $\mathrm{RT\,Log}\,{}^{S}\Gamma_i = {}^{S}\mu^{0}(i) - {}^{E}\mu^{0}(i) = {}^{S}\Delta\mu^{0}(i)$.

D'autre part, le potentiel électrochimique ${}^{S}\tilde{\mu}(i)$ s'écrit ([1]) :

$${}^{S}\tilde{\mu}(i) = z_i \mathrm{F}\,{}^{S}\varphi + {}^{S}\mu(i)$$

si ${}^{S}\varphi$ désigne le potentiel interne de la phase S. Considérons deux solutions saturées d'un même électrolyte AB dans le milieu S et dans l'eau; la réalisation de l'équilibre se traduit séparément dans chaque milieu par

$$\Delta\tilde{G} \equiv \Delta G = \mu(A^-) + \mu(B^+) - \mu(AB_{\text{solide}}) = 0.$$

En soustrayant membre à membre les deux relations ainsi obtenues, il vient

$$(1)\qquad {}^{S}\Delta\mu^{0}(A^-) + {}^{S}\Delta\mu^{0}(B^+) + 2\,\mathrm{RT\,Log}\,{}^{S}P(AB) = 0$$

avec

$${}^{S}P(AB) = {}^{S}(\gamma_{\pm} c_{\text{sat. AB}}) / {}^{E}(\gamma_{\pm} c_{\text{sat. AB}}).$$

Si ces deux solutions saturées sont mises au contact, les potentiels internes ${}^{S}\varphi$ et ${}^{E}\varphi$ doivent prendre des valeurs telles que les ions A^- et B^+ n'aient aucune tendance à migrer dans le champ électrochimique, soit : ${}^{S}\Delta\tilde{\mu}(A^-) = {}^{S}\Delta\tilde{\mu}(B^+) = 0$. En explicitant ces deux conditions, il vient

$$(2)\qquad \mathrm{F}({}^{S}\varphi - {}^{E}\varphi) = {}^{S}\Delta\mu^{0}(A^-) + \mathrm{RT\,Log}\,{}^{S}P(AB);$$

$$(2')\qquad -\mathrm{F}({}^{S}\varphi - {}^{E}\varphi) = {}^{S}\Delta\mu^{0}(B^+) + \mathrm{RT\,Log}\,{}^{S}P(AB).$$

La somme de ces deux relations permet de retrouver la condition (1) alors que leur différence conduit à

(3) $$2\,F\,({}^{S}\varphi - {}^{E}\varphi) = {}^{S}\Delta\mu^{0}(A^{-}) - {}^{S}\Delta\mu^{0}(B^{+}),$$

soit

(3′) $${}^{S}\varphi - {}^{E}\varphi = \frac{2{,}3\,RT}{2\,F}\log\frac{{}^{S}\Gamma(A^{-})}{{}^{S}\Gamma(B^{+})}.$$

Ce calcul suppose seulement que les coefficients d'activité électrostatiques ${}^{S}\gamma_{i}$ puissent être confondus avec le coefficient d'activité moyen ${}^{S}\gamma_{\pm}$.

Remarque. — Les relations (3) et (3′) impliquent qu'au moment où les solutions sont mises au contact, les potentiels internes ${}^{S}\varphi$ et ${}^{E}\varphi$ ne conservent pas les valeurs ${}^{S}\varphi^{0}$ et ${}^{E}\varphi^{0}$ qui sont les leurs lorsque les solutions sont isolées et électriquement neutres. En effet, si φ ne variait pas, les coefficients ${}^{S}\Gamma(A^{-})$ et ${}^{S}\Gamma(B^{+})$ seraient indépendants de la nature de A^{-} et de B^{+}, ce qui n'est pas vérifié [nous avions déjà signalé cette difficulté [2] mais sans en tirer correctement les conséquences]. Ces variations de φ ne sont possibles que si quelques ions franchissent l'interface pour établir le potentiel de jonction, mais le nombre de particules ainsi mis en jeu est toujours faible et ne modifie pas sensiblement la composition des deux milieux.

Nous pouvons maintenant appliquer les résultats précédents en fonction des hypothèses extrathermodynamiques les plus fréquemment utilisées :

(1) Hypothèses du type : ${}^{S}\Gamma(A^{-}) = {}^{S}\Gamma(B^{+})$. Elles interviennent, par exemple, dans la méthode proposée par Popovych qui utilise le tétraphénylborure de triisoamylbutylammonium ou de tétraphénylarsonium. La relation (3′) impose que la différence de potentiel interne entre deux solutions saturées de $\varphi_4 As \varphi_4 B$ dans deux milieux différents soit nulle.

(2) Hypothèses du type : ${}^{S}\Gamma(B^{+}) = 0$. Elles interviennent dans la méthode de Pleskov où la solvatation de gros cations (Rb⁺, Cs⁺) est supposée nulle dans tous les milieux. La relation (2′) indique alors la différence de potentiel interne entre deux solutions saturées d'un même sel de B^{+} (XRb par exemple) : ${}^{S}\varphi - {}^{E}\varphi = -2{,}3(RT/F)\log {}^{S}P(XRb)$ et cette différence dépend de l'anion utilisé par l'intermédiaire de ${}^{S}P(XRb)$.

(3) Hypothèses du type : ${}^{S}\Gamma(N) = {}^{S}\Gamma(B^{+})$, où N désigne une molécule neutre (c'est le cas, par exemple, de l'hypothèse de Strehlow qui utilise le couple ferrocène-ferricinium : Fe/Fe⁺). Le calcul est analogue au précédent puisque ${}^{S}\Gamma(B^{+})$ peut être déterminé expérimentalement par

$${}^{S}\Gamma(Fe^{+}) = {}^{S}\Gamma(Fe) = \frac{1}{{}^{S}P(Fe)}, \quad \text{avec} \quad {}^{S}P(Fe) = \frac{{}^{S}(C.\ sat.\ Fe)}{{}^{E}(C.\ sat.\ Fe)}.$$

On en déduit qu'à l'équilibre entre deux solutions saturées d'un même sel de ferricinium (YFe) on aura : ${}^{S}\varphi - {}^{E}\varphi = (2{,}3\ RT/F)\log[{}^{S}P(Fe)/{}^{S}P(YFe)]$, où le résultat dépend à nouveau de l'anion par ${}^{S}P(YFe)$.

(4) Des considérations de mobilités nous ont conduit [3] à poser : ${}^{S}\varphi - {}^{E}\varphi = 0$ entre deux solution saturées de KCl *lorsque* S *est un mélange*

hydroorganique. La relation (3′) montre que cette hypothèse est équivalente à ${}^{S}\Gamma(K^+) = {}^{S}\Gamma(Cl^-)$ et est donc du même type que celle de Popovych [3]. Dans ce dernier cas, nous avons montré que si l'hypothèse est réalisée, le potentiel de jonction : ${}^{S}\psi - {}^{E}\psi$ entre les deux milieux n'est pas nul. Les potentiels externes ψ sont liés aux potentiels internes φ par la relation : $\varphi = \psi + \chi$ et si les potentiels de surface χ peuvent être considérés comme constants [2] : $\chi = \text{Cte} = \chi^0 = \varphi^0$ (les indices ^{0} indiquant que les potentiels sont relevés dans un milieu de charge nulle) on obtient : ${}^{S}\psi - {}^{E}\psi = ({}^{S}\varphi - {}^{E}\varphi) - ({}^{S}\varphi^0 - {}^{E}\varphi^0)$, ce qui dans les cas (1) et (4) conduit à : ${}^{S}\psi - {}^{E}\psi = {}^{E}\varphi^0 - {}^{S}\varphi^0$.

Les résultats exposés précédemment peuvent être appliqués au calcul de la f.é.m. ΔE d'une pile du type

$$\text{Pt, } H_2/H^+ \underset{\text{concentration } c}{\text{aqueux}} \overset{J'}{/} \underset{\text{aqueux}}{\text{AB saturé}} \overset{J}{/} \underset{\text{solvant S}}{\text{AB saturé}} \overset{J''}{/} H^+ \underset{\text{concentration } c'}{\text{solvant S}}/H_2\text{, Pt}$$

$$\Delta E = ({}^{S}\varphi - {}^{E}\varphi) + \frac{2,3\,RT}{F}\left[\log {}^{S}\Gamma(H^+) + \log \frac{{}^{S}(\gamma_{\pm} c')}{{}^{E}(\gamma_{\pm} c)}\right].$$

Si l'on néglige, en première approximation, les potentiels dus à la diffusion aux jonctions J′ et J″, la différence ${}^{S}\varphi - {}^{E}\varphi$ prend les valeurs calculées précédemment et il est possible d'utiliser KCl comme sel AB puisque les diverses hypothèses de calcul conduisent à des valeurs de ${}^{S}\Gamma(K^+)$ et ${}^{S}\Gamma(Cl^-)$ que l'on peut reporter dans la relation (3′). La f. é. m. standard d'une telle pile

$$(4) \qquad \Delta E^0 = \frac{2,3\,RT}{2F}[\log\Gamma(Cl^-) - \log\Gamma(K^+) + 2\log\Gamma(H^+)]$$

réalisée avec le méthanol comme milieu S, a été déterminée par Debionne [4] qui trouve $\Delta E^0 = 0,117$ V. Cette valeur prolonge correctement les déterminations déjà effectuées dans les solvants mixtes eau-méthanol [5] et peut être comparée à celles que l'on déduit des valeurs de Γ rassemblées par Bates [6].

TABLEAU.

Référence.	$\log\Gamma(Cl^-)$.	$\log\Gamma(K^+)$.	$\log\Gamma(H^+)$.	ΔE^0_{calc} (mV).
Izmaïlov	1,1	1,1	2,9	170
Popovych	1,84	2,00	2,09	119
Strehlow	4,10	—0,02	0,03	124

L'accord avec les valeurs proposées par Popovych ou Strehlow est donc excellent, mais il permet seulement de s'assurer de la cohérence interne des calculs effectués par ces auteurs et non de la validité de leurs hypothèses respectives. En effet, bien que le terme ${}^{S}\varphi - {}^{E}\varphi$ fasse apparaître la différence des coefficients de transfert d'un anion et d'un cation, la valeur ΔE^0 peut être prévue à partir de mesures effectuées dans le milieu S et dans l'eau. Ainsi, dans le cas du méthanol, la détermination du potentiel stan-

dard de l'électrode Ag, AgCl ([7]) et du produit de solubilité de KCl ([3]) fournit : $\log\Gamma(H^+)\,\Gamma(Cl^-) = 3{,}93$ et $\log\Gamma(K^+)\,\Gamma(Cl^-) = 3{,}84$, d'où l'on déduit : $\log\Gamma(Cl^-) - \log\Gamma(K^+) + 2\log\Gamma(H^+) = 4{,}02$, soit : $\Delta E^0 = 0{,}119$ V. De même, les valeurs de ΔE^0 déduites par (4) des résultats obtenus par Popovych ([8]) dans les mélanges d'eau et d'éthanol concordent parfaitement avec les valeurs expérimentales de Douheret ([5]). Cet accord prouve la validité du calcul que nous venons d'effectuer et montre qu'il est effectivement légitime de négliger la somme des potentiels de diffusion dus aux jonctions J′ et J″.

(*) Séance du 8 juin 1970.

([1]) R. Gaboriaud, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 10.
([2]) R. Gaboriaud, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 349.
([3]) O. Popovych, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 558.
([4]) J. L. Debionne, *Thèse*, Nancy, 1970.
([5]) G. Douhéret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1412 et 1968, p. 513.
([6]) R. G. Bates, *Solute-Solvent Interactions*, édité par J. F. Coetzee et C. D. Ritchie, Dekker, New-York, 1969, p. 66.
([7]) C. L. de Ligny, P. F. M. Luyckx, M. Rehbach et A. A. Wienecke, *Rec. Trav. chim.*, Pays-Bas, 79, 1960, p. 713.
([8]) A. J. Dill, C. M. Itkowitz et O. Popovych, *J. Phys. chem.*, 72, 1968, p. 4580.

(*Laboratoire de Physicochimie des solutions, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des traitements de surface physicochimiques sur la perméabilité de l'hydrogène cathodique à travers le fer de haute pureté.* Note (*) de M. **Jean-Louis Dillard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence de différents traitements de surface physicochimiques sur la perméabilité de l'hydrogène cathodique à travers le fer pur a été étudiée. Les phénomènes superficiels provoqués par ces traitements peuvent être une cause d'erreur dans la détermination des paramètres de la diffusion.

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié les conditions d'obtention d'un coefficient réel de diffusion de l'hydrogène dans le fer de zone fondue. La solution utilisée pour le chargement est une solution normale d'acide sulfurique contenant 5 $mg.l^{-1}$ de As_2O_3. Une étude théorique de nos résultats [2] et de ceux de W. Raczynski et Mme Talbot-Besnard [3], nous a amené à donner une valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer pur telle que

$$7.10^{-5}\ cm^2.s^{-1} \leq D_{25°C} \leq 7,8.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}.$$

Les membranes utilisées ont été préparées par laminage puis recuites 24 h à 850°C et refroidies lentement sous courant d'hydrogène; elles sont ensuite montées sur l'appareil de diffusion; leur état de surface est alors « brut de recuit ».

L'analyse théorique des courbes de diffusion ayant montré que l'influence des phénomènes superficiels peut conduire à des erreurs non négligeables sur les paramètres de la diffusion, nous avons pensé qu'il était nécessaire d'étudier l'influence de deux types courants de traitements de surface sur la perméabilité de l'hydrogène à travers des membranes de fer pur.

Les différents traitements envisagés sont le polissage électrolytique dans une solution acétoperchlorique contenant 95 % d'acide acétique et 5 % d'acide perchlorique et le polissage chimique dans une solution d'eau oxygénée « 110 volumes » contenant 3 % d'acide fluorhydrique.

Tous les échantilolns sont lavés à l'eau distillée et séchés à l'alcool après traitement, leur épaisseur est égale à 0,155 cm.

Nous avons tracé les courbes $P = f(t)$ donnant la vitesse de perméation P en fonction du temps pour des membranes ayant subi chacun des traitements définis plus haut et dans les mêmes conditions de polarisation.

Les courbes $P = f(t)$ relatives à l'échantillon brut de recuit (courbe R), poli électrolytiquement (courbe E), et poli chimiquement (courbe C), sont tracées à la figure 1; ces courbes ont été obtenues lors d'une première polarisation à 2 $mA.cm^{-2}$. Nous voyons que la vitesse de perméation évolue différemment en fonction du temps suivant le traitement subi par l'échantillon.

TABLEAU.

	R brut de recuit.	E poli électrolytiquement.	C poli chimiquement.
P_∞ ($cm^3.cm^{-2}.s^{-1}$)	$11,2.10^{-5}$	$9,4.10^{-5}$	$15,5.10^{-5}$
D ($cm^2.s^{-1}$)	$7,5.10^{-6}$	$8,9.10^{-5}$	$6,7.10^{-6}$

Pour les courbes E et R le régime stationnaire n'est pas atteint au bout de 20 mn de polarisation; dans le cas de l'échantillon poli chimiquement (courbe C), la vitesse de perméation est toujours supérieure à celles relatives

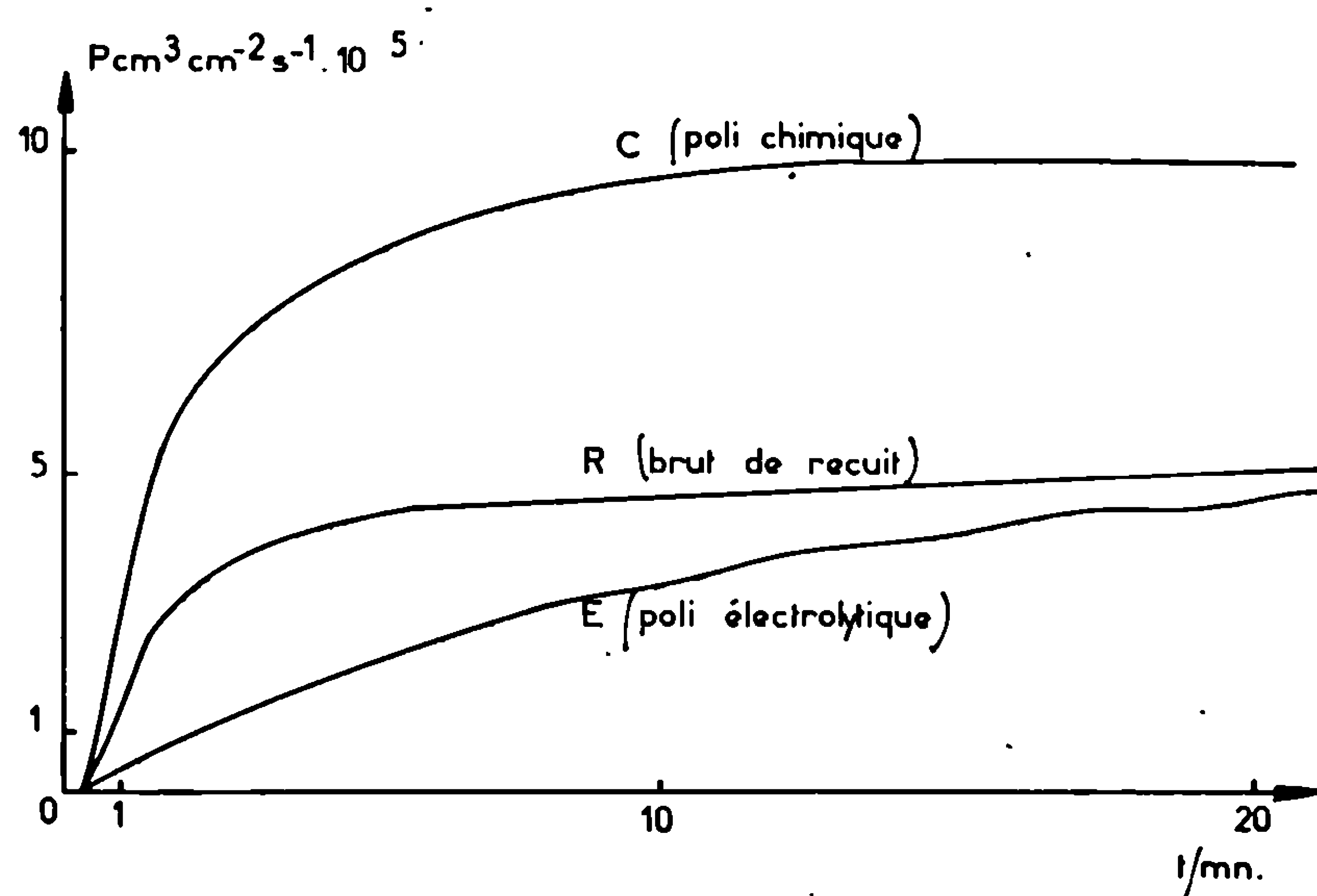


Fig. 1. — Courbes P = $f(t)$; densité de courant cathodique I = 2 mA.cm^{-2} : les indices R, E et C correspondent respectivement à des membranes brute de recuit (R), polie électrolytiquement (E) et chimiquement (C).

aux échantillons polis électrolytiquement (courbe E) et brut de recuit (courbe R). L'influence de l'oxydation superficielle sur la vitesse de perméation a déjà été observée (4), cette oxydation provoque un accroissement considérable de la vitesse de perméation.

A la suite de cette expérience nous avons tracé des courbes de diffusion sous une densité de courant de 9 mA.cm^{-2}, les courbes ont présenté un régime stationnaire qui permet le calcul de la vitesse de perméation stationnaire P_∞ et du coefficient de diffusion expérimental D. Le tableau présente les valeurs de P_∞ et de D pour les différents échantillons.

Les courbes P = $f(t)$ relatives aux échantillons polis électrolytiquement et chimiquement présentent des irrégularités dans le régime transitoire et les coefficients de diffusion expérimentaux se situent en dehors du domaine déterminé précédemment.

Nous voyons que les conditions expérimentales nécessaires pour obtenir le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer [1] dépendent de l'état de surface choisi pour les membranes de diffusion.

Ce résultat était prévisible car les conditions d'élimination des phénomènes superficiels doivent être influencées par l'état de la surface sur laquelle ils se produisent.

Nous avons voulu, d'autre part, étudier l'évolution des différentes surfaces au cours d'une polarisation cathodique prolongée. Pour cela, nous avons effectué successivement trois polarisations cathodiques sous 9 mA.cm^{-2}. L'origine des temps a été prise au début de la première polarisation sous 9 mA.cm^{-2} dont nous avons exposé les résultats. Pour chaque membrane

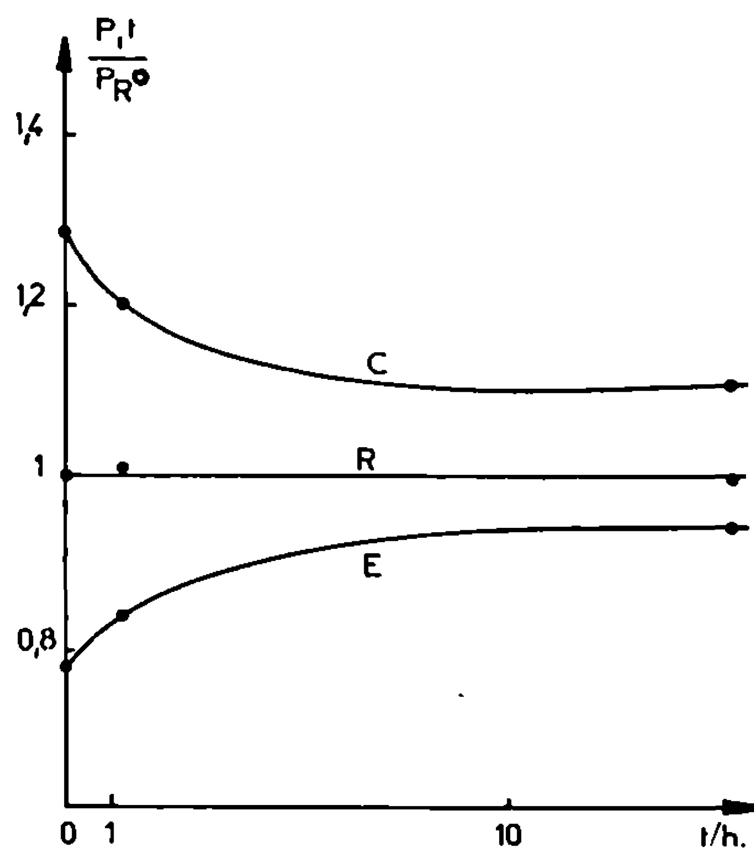


Fig. 2. — Variation du rapport $\frac{P_{it}}{P_{R_0}}$, i = R, E ou C, en fonction du temps pour des polarisations successives sous 9 mA.cm^{-2} séparées par une polarisation prolongée sous 2 mA.cm^{-2}.

nous avons porté le rapport de la vitesse de perméation stationnaire au temps t à la vitesse de perméation stationnaire au temps o pour les membranes brutes de recuit. Les valeurs de ces rapports en fonction du temps ont été portées figure 2.

Nous constatons que le rapport P_{Rt}/P_{R_0} reste sensiblement voisin de 1, ce qui permet de dire que l'évolution de la surface est négligeable dans le cas de l'échantillon brut de recuit. Dans le cas de l'échantillon poli électrolytiquement le rapport P_{Et}/P_{R_0} augmente graduellement; pour l'échantillon poli chimiquement nous observons une diminution progressive du rapport P_{Ct}/P_{R_0}.

Ces résultats montrent que l'évolution de la surface peut se faire différemment suivant les traitements préliminaires. Les échantillons ayant subi un traitement de surface après recuit tendent à avoir un comportement voisin de celui de l'échantillon brut après polarisation cathodique prolongée.

Ces expériences ont permis de montrer que les traitements superficiels physicochimiques peuvent avoir une grande influence sur la détermination des paramètres de diffusion de l'hydrogène à travers le fer; dans le cas de traitements électrolytiques ou chimiques de polissage, l'évolution de la surface peut rendre incertaine l'interprétation d'expériences entraînant une longue polarisation cathodique.

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) J. L. DILLARD et S. TALBOT-BESNARD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1173.
(2) J. L. DILLARD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 669.
(3) W. RACZYNSKI et S. TALBOT-BESNARD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1253.
(4) F. DE KAZINCZY, *Thèse*.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'oxydation du zirconium à haute température et sous basse pression d'oxygène.* Note (*) de MM. **Michel Dechamps** et **Pierre Lehr** présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen de la surface et de coupes d'échantillons de zirconium oxydés à haute température et sous basse pression d'oxygène, montre que durant une phase initiale, une couche d'oxyde mince se forme sur une solution solide zirconium-oxygène non saturée en oxygène. Dans une deuxième phase et si la pression est suffisante, une couche épaisse d'oxyde se développe sur un substrat saturé en oxygène. Par contre, si la pression est trop faible les facteurs anisotropiques influant sur la diffusion de l'oxygène jouent alors un rôle déterminant dans la localisation des sites où se forment en priorité une couche épaisse d'oxyde. Dans ces conditions la formation d'une couche continue épaisse s'étale considérablement dans le temps.

Nous avons déjà montré ([1]) que la cinétique d'oxydation du zirconium sous basse pression d'oxygène pouvait être décomposée en deux périodes : la première correspond à une cinétique d'oxydation linéaire, la seconde à une cinétique pseudo-parabolique semblable à ce qui est observé lors d'oxydation sous pression atmosphérique. Le but de cette Note est de fournir des éléments d'explication des phénomènes précédemment décrits. Dans un premier temps, nous décrivons les phénomènes qui accompagnent la période de cinétique linéaire, puis dans un deuxième temps ceux qui accompagnent la période de cinétique parabolique.

L'examen optique d'échantillons de zirconium dont le traitement d'oxydation a été interrompu alors que la cinétique était encore linéaire, montre que la surface se recouvre dès les premiers instants de l'expérience d'une couche mince d'oxyde transparent, que le traitement ait été entrepris à température inférieure ou supérieure à 860°C (c'est-à-dire en phase α hexagonale compacte ou en phase β cubique centrée). Cette couche également observée lors d'oxydation à pression atmosphérique ressemble aux couches d'oxyde obtenues par oxydation anodique et donne lieu à la formation de teintes d'interférence dont la couleur est fonction de l'épaisseur de l'oxyde. Quand l'expérience a lieu en phase α la teinte généralement jaune très claire paraît uniforme, mais l'examen microscopique met en évidence de légères variations d'épaisseur d'un grain à l'autre qui s'accentuent en fonction du temps. Ce phénomène a été filmé en continu à l'aide d'un microscope à platine chauffante et les observations consignées dans une Note précédente ([2]). L'interprétation que nous en avions donnée doit cependant être partiellement modifiée à la lumière d'observations complémentaires. Quand le traitement a lieu à température supérieure à 860°C, on observe une succession de coloris passant du mauve à de nombreuses nuances de bleu puis au jaune en fonction du temps.

L'examen microscopique des coupes de ces échantillons n'apporte rien de révélateur quand l'oxydation a lieu en phase α. La couche d'oxyde trop mince (50 à 500 Å d'après la couleur des teintes d'inerférence) est

invisible. Par contre, l'examen d'échantillons oxydés au-dessus de 860°C, montre que la couche d'oxyde mince superficielle se forme préalablement à la saturation en oxygène du substrat métallique. On peut en effet différencier et localiser avec précision au microscope optique les zones, qui possédaient la structure β à la température d'expérience et qui se sont retransformées en α au refroidissement, de celles qui ont subi la transformation β → α par suite de la saturation en oxygène du métal β. Par ce moyen, on constate que les coupes d'échantillons oxydés quelques minutes en phase β ne permettent pas de mettre en évidence l'existence d'une zone superficielle β transformée en α par suite du chargement en oxygène. Par contre, les échantillons oxydés plus longtemps dans les mêmes conditions permettent de constater la présence simultanée sur un même échantillon de zones superficielles β transformées en α et de zones β non encore saturées en oxygène (*fig.* 1 et 2). Pour des temps plus longs on retrouve le schéma classique observé lors d'oxydations à température supérieure à 860°C d'une zone métallique α prise en sandwich entre une couche d'oxyde extérieure et un cœur β. Cette présence simultanée de zones superficielles α et β se traduit par un faciès de la surface caractéristique suivant que le substrat était α ou β à la température d'expérience (*fig.* 3). Les plages à substrat α présentent une microdureté superficielle très supérieure à celle des plages à substrat β (dureté Vickers sous 50 g de 600 kg.mm^{-2} contre 300 kg.mm^{-2} en moyenne respectivement). Par ailleurs les plages à substrat α n'apparaissent qu'à l'issue de plusieurs minutes de traitement (5 mn à 1200°C sous 10^{-4} Torr) et occupent la totalité de la surface plusieurs dizaines de minutes plus tard (30 mn à 1200°C sous 10^{-4} Torr). Dans l'intervalle, les deux types de plages coexistent (*fig.* 4).

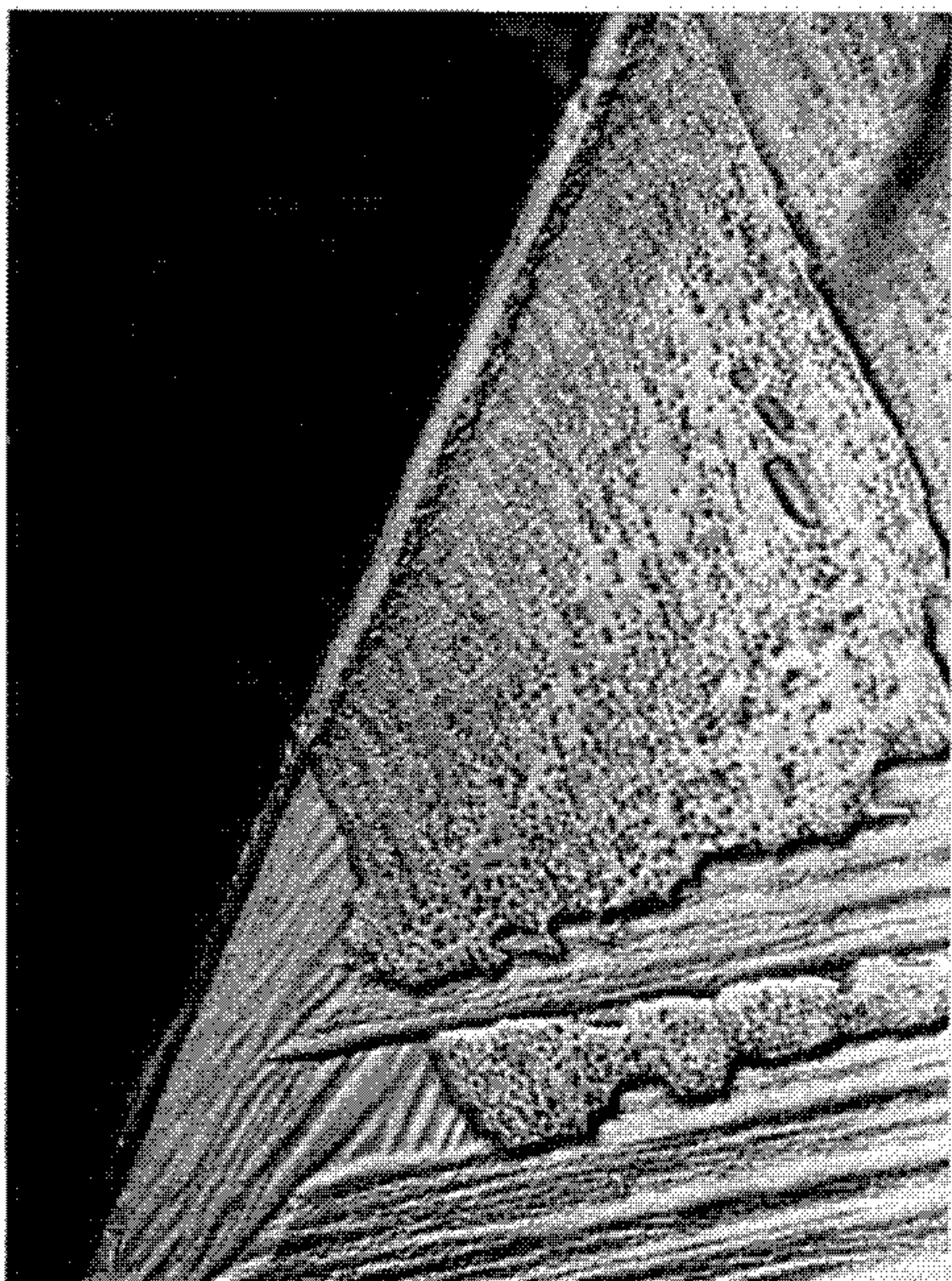
Les échantillons dont l'oxydation a été arrêtée durant la phase de cinétique parabolique présentent des aspects très variés suivant la pression d'oxygène. Si la pression est au moins égale à 10^{-3} Torr, on observe la formation d'une couche épaisse d'oxyde à partir de l'oxyde « primaire » mince. La croissance de cet oxyde se fait généralement suivant un processus aciculaire déjà décrit [(3), (4), (5)]. A partir du moment où la couche épaisse s'est constituée, le phénomène d'oxydation est presque identique à ce qui est observé sous pression atmosphérique tant du point de vue cinétique de croissance qu'aspect des coupes des couches d'oxyde ou des courbes de

EXPLICATIONS DES PLANCHES.

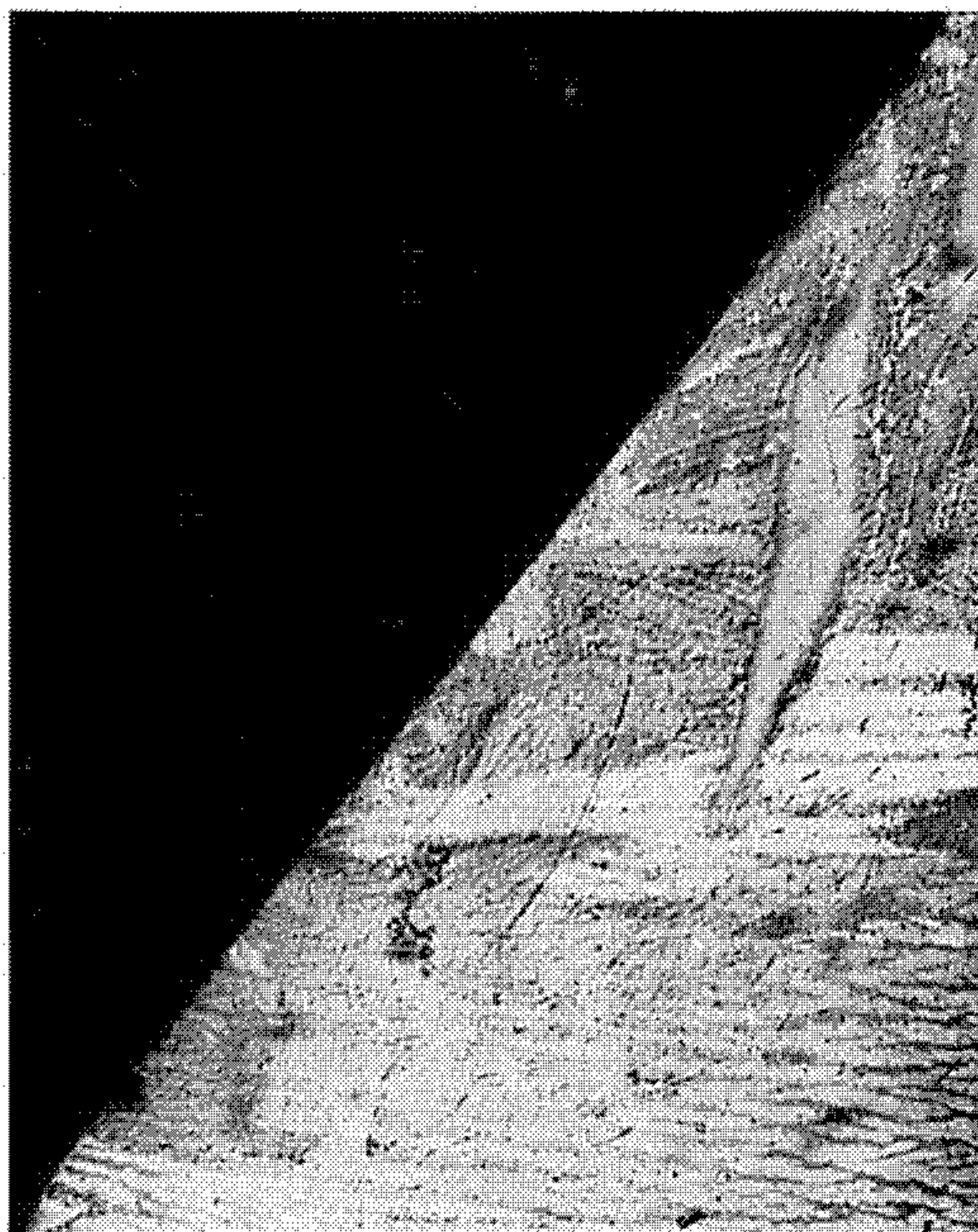
Fig. 1. — Zirconium oxydé 30 mn à 1200°C sous 10^{-4} Torr. Présence d'une zone β → α. (G × 300.)

Fig. 2. — Même échantillon sans zone β → α. Le liseré représente l'oxyde. (G × 300.)

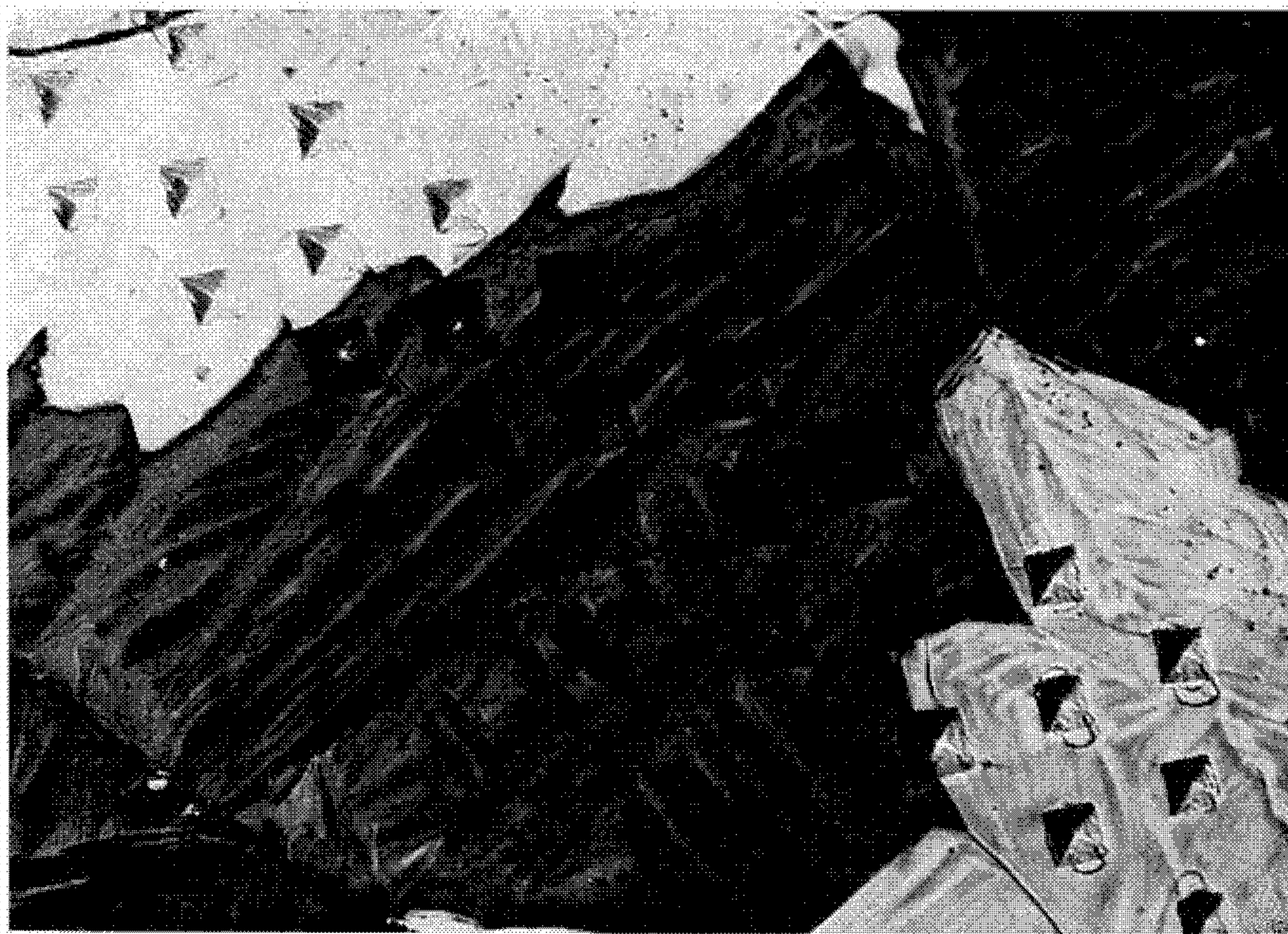
Fig. 3. — Zirconium oxydé 20 mn à 1200°C sous 10^{-4} Torr. Zones claires à substrat α, zones sombres à substrat β. (G × 470.)



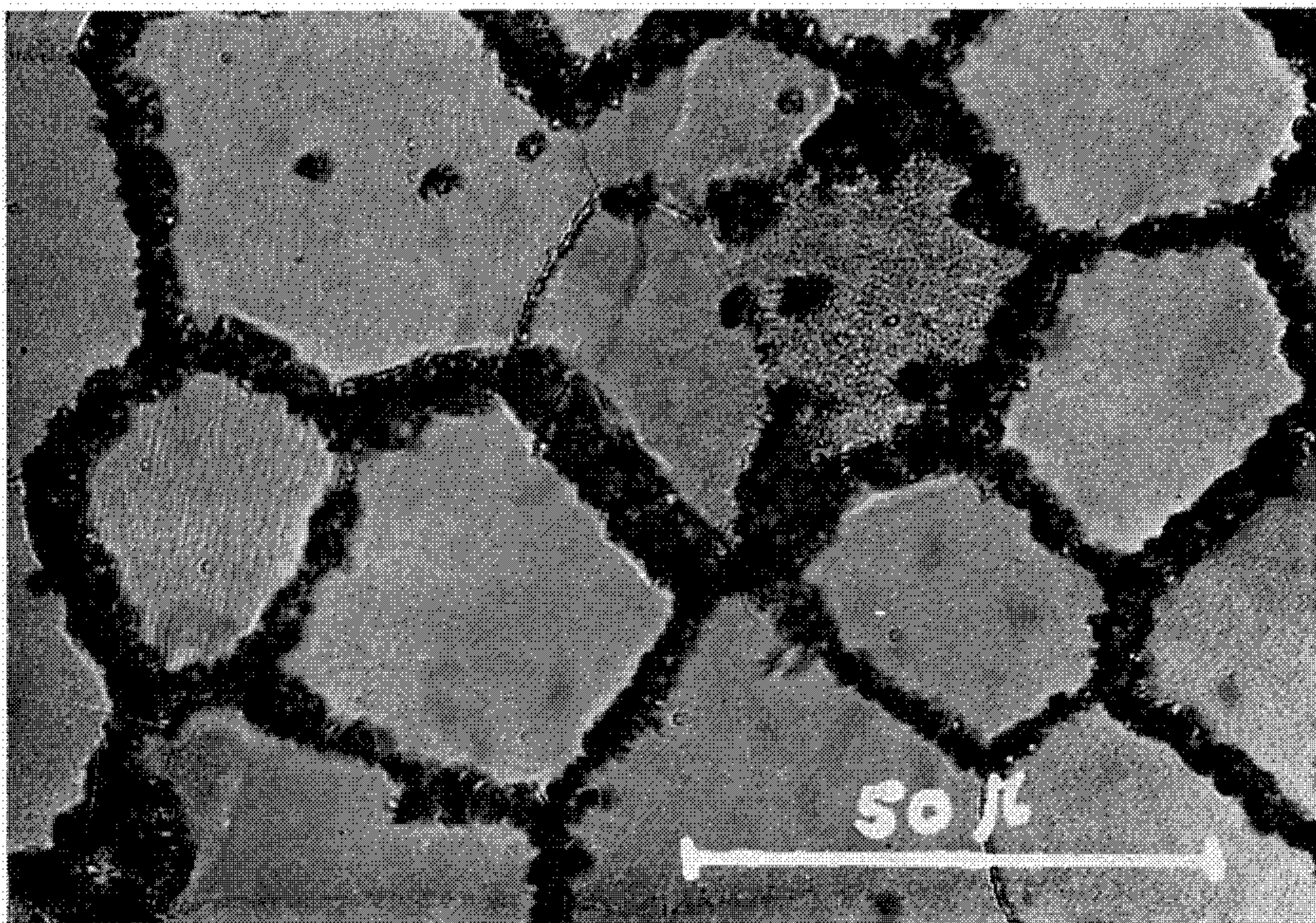
1



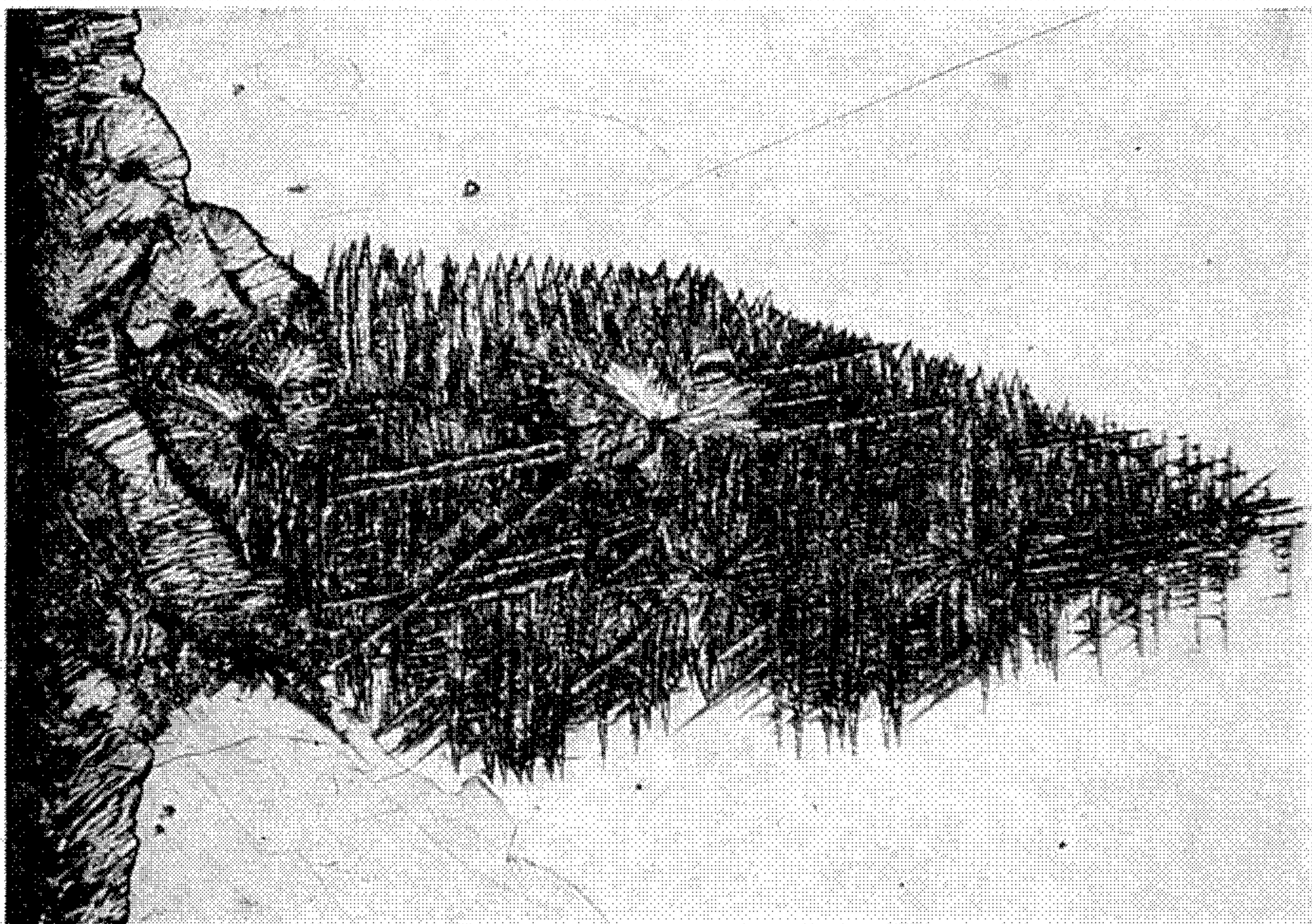
2



3



5



6

Fig. 5. — Zirconium oxydé 73 h à 850°C sous 10^{-5} Torr. Hauteur des bourrelets d'oxyde; 2 μm. (G × 800.)

Fig. 6. — Zirconium oxydé 92 h à 800°C sous 10^{-4} Torr. (G × 60.)

microdureté-pénétration. Par contre, l'aspect superficiel de l'oxyde peut être différent et surtout la couche d'oxyde semble être plus fragile ce qui se manifeste par l'apparition durant le refroidissement d'un réseau dense de

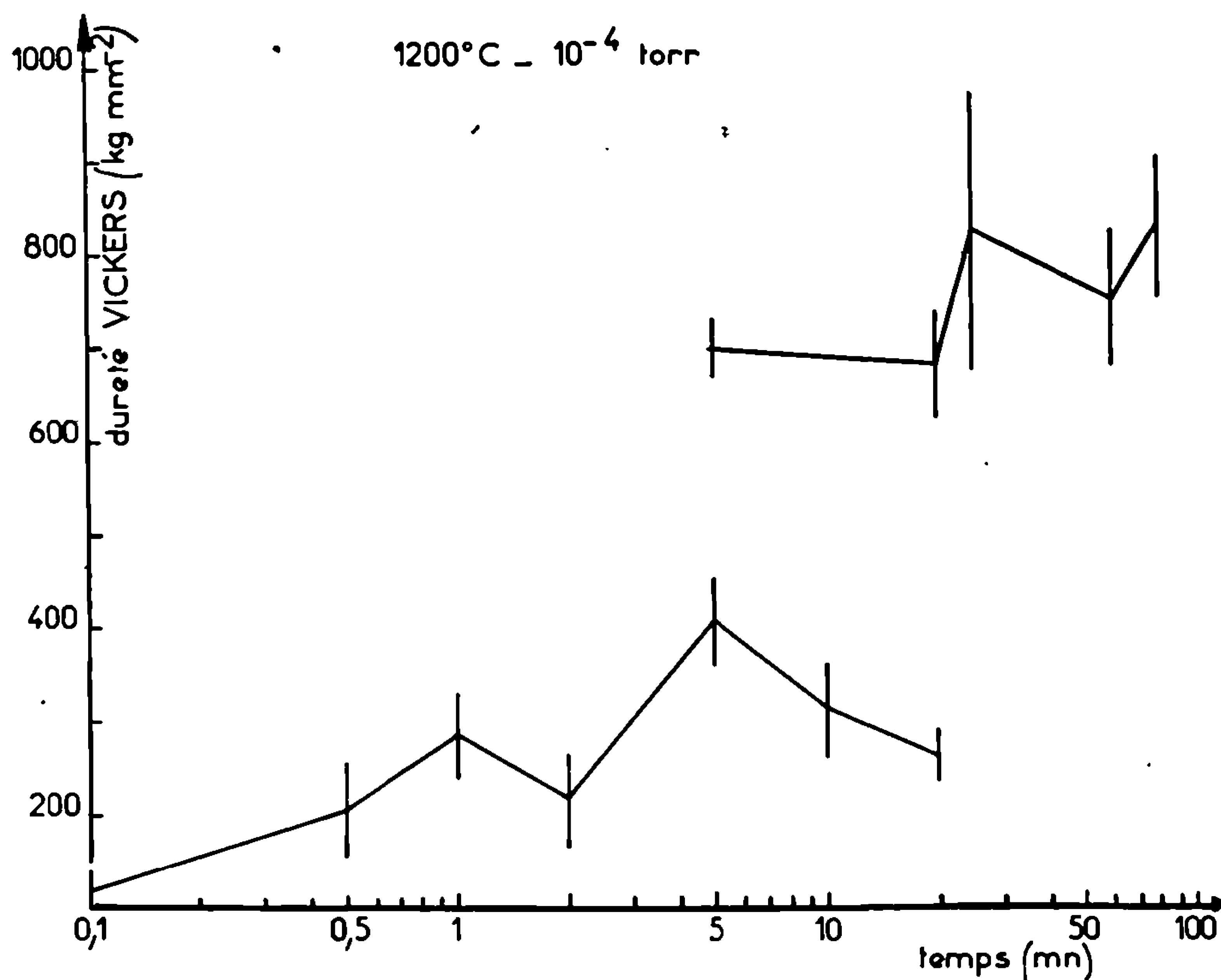


Fig. 4. — Dureté Vickers superficielle (charge 50 g) en fonction du temps d'oxydation.

fissures dont certaines se prolongent dans la zone α riche en oxygène. Si la pression est égale ou inférieure à 10^{-4} Torr la phase d'oxydation parabolique s'accompagne d'une diversification des processus de germination liée au fait que l'apport d'oxygène très réduit permet aux différents facteurs anisotropiques influant sur la diffusion de l'oxygène dans le zirconium de se manifester d'une manière plus déterminante que sous haute pression. Des bourrelets d'oxyde d'épaisseur notable se forment ainsi à l'aplomb des joints longtemps avant que le cœur des grains n'en soit recouvert (*fig.* 5).

Au cœur des grains la germination aciculaire (*fig.* 6) cœxiste avec d'autres processus plus isotropes, au moins à l'échelle microscopique.

En conclusion, nous pensons qu'une couche mince d'oxyde dont l'épaisseur est fonction de la température, de la pression et à un moindre degré de l'orientation cristallographique du substrat et du temps d'oxydation, préexiste à la saturation du métal. Cette couche mince joue sans aucun doute un rôle régulateur durant la phase linéaire de l'oxydation du zirconium. Pour une pression égale ou supérieure à 10^{-3} Torr une couche épaisse d'oxyde se développe à peu près uniformément sur toute la surface à partir du moment où le zirconium est saturé en oxygène. On retrouve alors le modèle classique de l'oxydation du zirconium qui néglige les effets anisotropiques de l'orientation cristallographique et des joints de grains. Sous très basse pression cependant, ces effets ne peuvent plus être négligés, l'influence des joints de grains étant trop importante.

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) M. Dechamps et P. Lehr, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 169.
(2) M. Dechamps, J. Debuigne et P. Lehr, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1499.
(3) J. Paidassi et J. Nierlich, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1085.
(4) G. Beranger et P. Lacombe, 9e *Colloquende Métallurgie*, C. E. N., Saclay, juin 1965.
(5) M. Perdereau et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4664 et 4895.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Mode de déformation particulier aux composites à faible fraction volumique de fibres.* Note (*) de MM. **Hervé Bibring, Georges Seibel, Maurice Rabinovitch** et **Jean-Luc Martin**, présentée par M. Robert Legendre.

En appliquant le principe de la solidification unidirectionnelle des eutectiques aux systèmes pseudo-binaires, nous avons pu montrer [1] la possibilité d'élaborer par cette voie des composites réfractaires à haute résistance, susceptibles de surclasser les meilleurs superalliages connus.

Cependant, l'un des problèmes les plus préoccupants des superalliages modernes de très haute résistance est leur manque de ductilité, particulièrement à la température ambiante et aux températures modérées. Le même problème se pose dans le cas des matériaux composites à fibres, car la littérature prévoit [2] que lorsque la fraction volumique des fibres est suffisamment élevée pour assurer un renforcement, le matériau acquiert un comportement fragile, la rupture des fibres entraînant la rupture immédiate du composite.

De fait, nos alliages présentent un comportement mécanique différent. Ces matériaux sont constitués par des matrices métalliques à base de Co, de Fe ou de Ni, renforcées par des fibres de carbures de métaux de transition (TaC, NbC, TiC, etc.). Obtenues par croissance à partir d'un bain fondu, les fibres possèdent les caractéristiques de véritable whiskers. Les déterminations expérimentales faites directement sur les filaments de TaC extraits de leur matrice ont confirmé que ces fibres monocristallines, dont l'axe de croissance est la direction cristallographique $\langle 100 \rangle$, ont un diamètre de 0,3 à 0,8 μ, le rapport longueur sur diamètre compris entre 3 000 et l'infini, et une charge de rupture supérieure à 1000 hb (essai de traction à l'ambiante). Elles assurent un renforcement sensible de la matrice même pour une fraction volumique relativement faible et confèrent ainsi au matériau un comportement mécanique remarquable : résistance élevée jointe à une excellente déformabilité.

Déformation à température ambiante. — *a. Étude macroscopique.* — La figure 1 *a* montre deux diagrammes contrainte-déformation, typiques de cette classe des matériaux, enregistrés au cours d'essais de traction à l'ambiante, à la vitesse de déformation de $1,3.10^{-4}$ par seconde.

Il est remarquable de vérifier sur l'éprouvette rompue que l'allongement, de l'ordre de 20 à 30 %, est régulièrement réparti sur toute la longueur du fût. La rupture intervient au cours de la consolidation, sans instabilité de déformation, à une contrainte supérieure au crochet de traction.

L'examen des coupes micrographiques des échantillons prélevés sur éprouvettes d'essais de traction interrompus aux différents stades de la courbe montre que :

— dans la zone pseudo-proportionnelle, les fibres restent intactes;

— dans la zone du palier, les fibres cassent progressivement, sur toute la longueur du fût, en fragments de longueur irrégulière;

— dans les éprouvettes étirées jusqu'à rupture, les fibres sont fragmentées en tronçons réguliers d'une longueur égale environ à 2 à 3 fois le diamètre, séparées par des intervalles également très réguliers, sur toute la longueur du fût de l'éprouvette (*fig.* 1 *b*).

Ce comportement particulier s'explique :

1° par la présence de fibres de haut module et de haute limite élastique ayant une excellente adhérence à la matrice, comme le montre la figure 2 : une fissure de fatigue se propage longitudinalement dans la fibre sans décohésion à l'interface;

2° par la déformation différentielle des fibres et de la matrice qui accroît la capacité de durcissement de cette dernière par multiplication en avalanche des dislocations aux interfaces et blocage des glissements croisés ([3]). Ce blocage, progressif dans le cas d'une faible fraction volumique de fibres, explique la ductilité observée. Dans le cas d'une forte fraction volumique, ce blocage devient trop brutal et le composite perd la capacité de déformation macroscopique.

b. Observations microscopiques. — La préparation des lames minces par la méthode de polissage électrolytique et d'attaque chimique alternés ([4]) permet la microdiffraction électronique simultanée des fibres et de la

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Traction à l'ambiante: (*a*) courbes contrainte-déformation; (*b*) micrographie électronique par balayage d'une éprouvette après rupture, section longitudinale.

Fig. 2. — Éprouvette de fatigue rompue en flexion alternée à l'ambiante. Section longitudinale, micrographie électronique par balayage.

Planche II.

Fig. 3. — Coupes transversales des composites non déformés : (*a*) micrographie électronique par transmission et diffraction simultanée des deux phases : les taches avec satellites (défauts d'empilements) appartiennent à la matrice Co-Cr-Ni; (*b*) fibre de Co-Cr-TaC.

Fig. 4. — (*a*) et (*b*), coupes transversales des composites Co-Cr-TaC après traction à l'ambiante de 22 %. Micrographies électroniques par transmission illustrant deux configurations différentes de dislocations dans les fibres de TaC.

Planche III.

Fig. 5. — Coupe transversale prélevée dans une éprouvette Co-Cr-Ni-TaC après déformation à l'ambiante de 30 %. (*a*) et (*b*), micrographies électroniques par transmission de la même fibre de TaC après basculement relatif de 2°50′ autour de l'axe B; (*c*) projection stéréographique de la même plage.

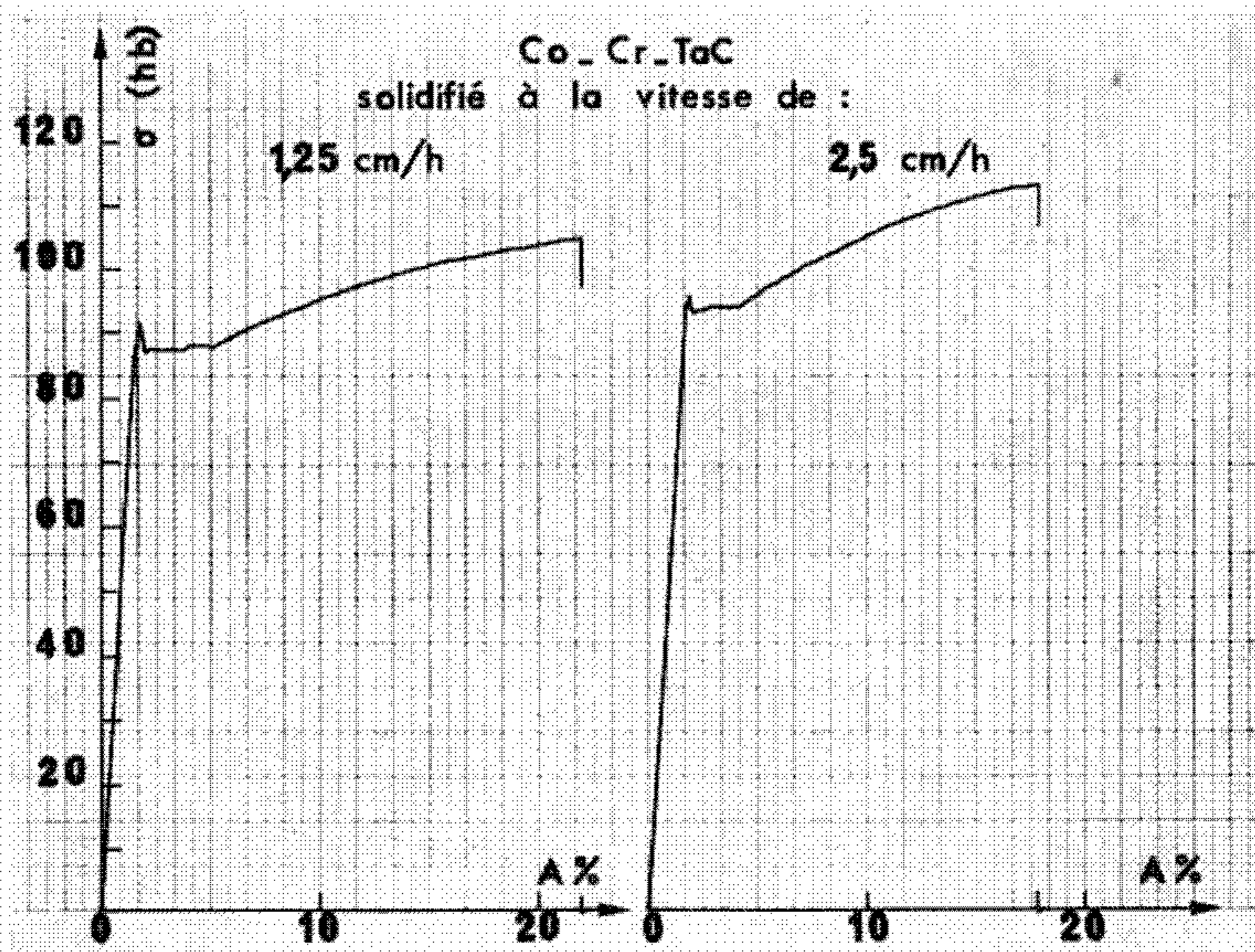


Fig. 1 *a*.

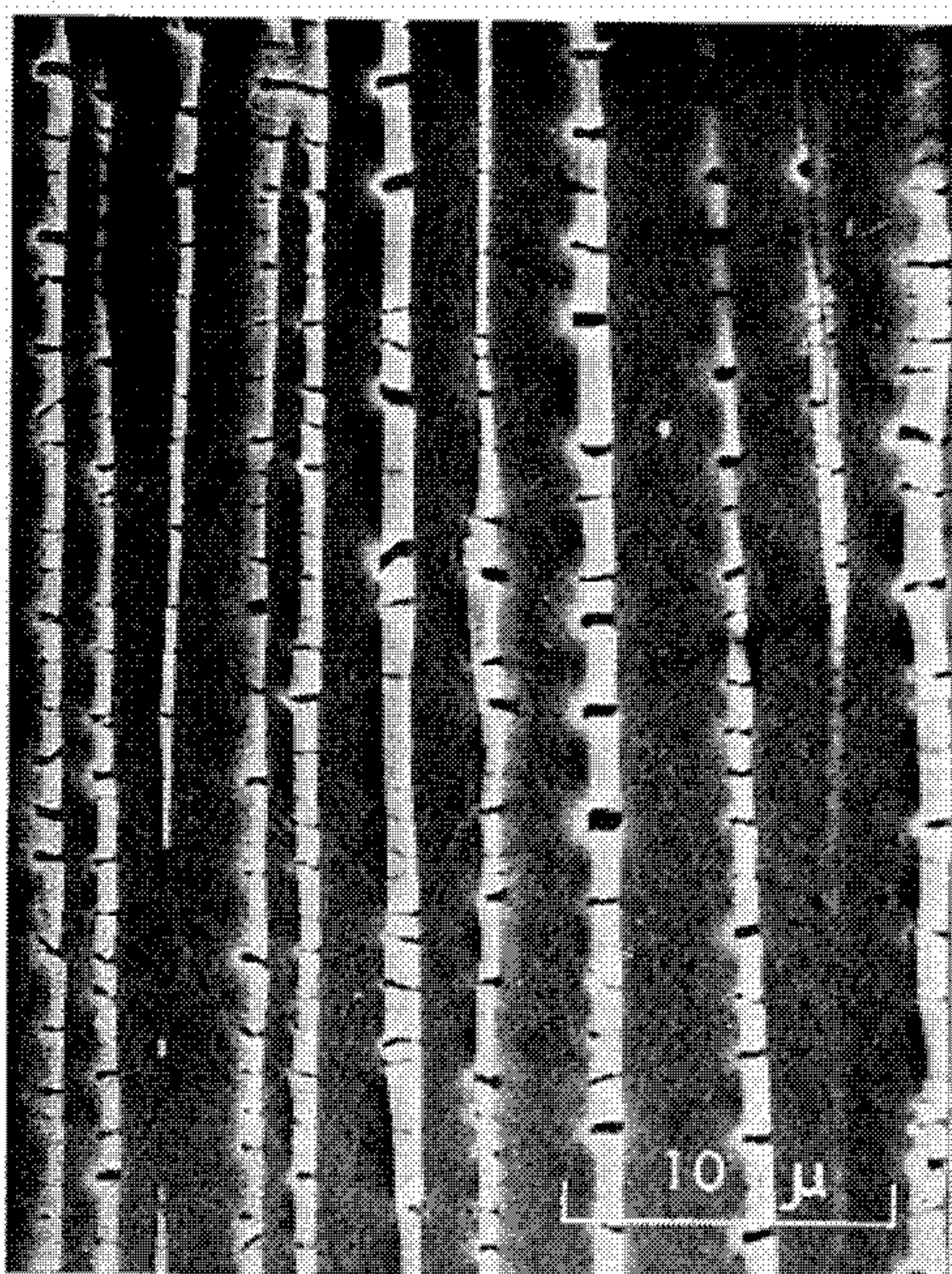


Fig. 1 *b*

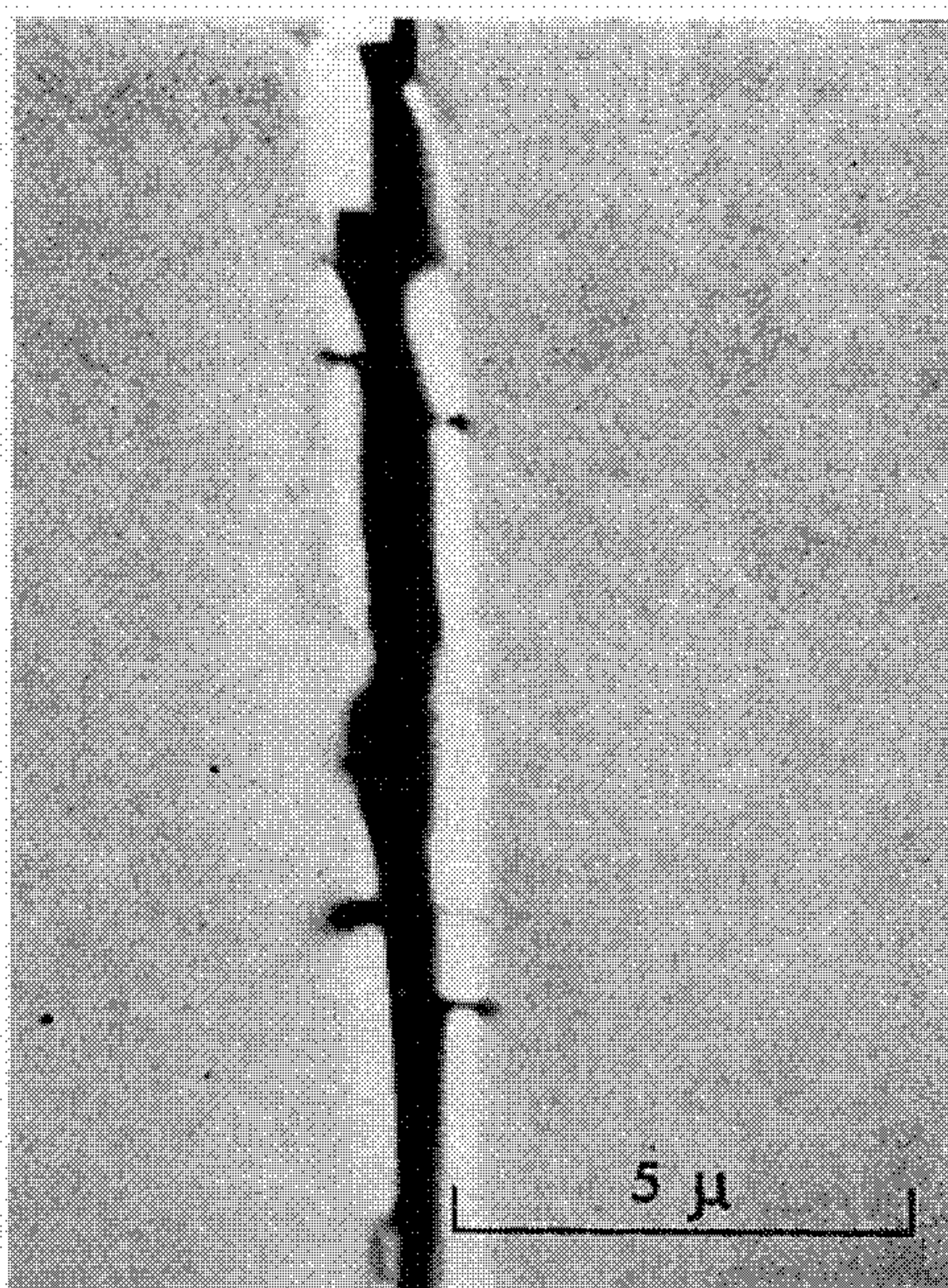


Fig. 2.



Fig. 3 *a*.

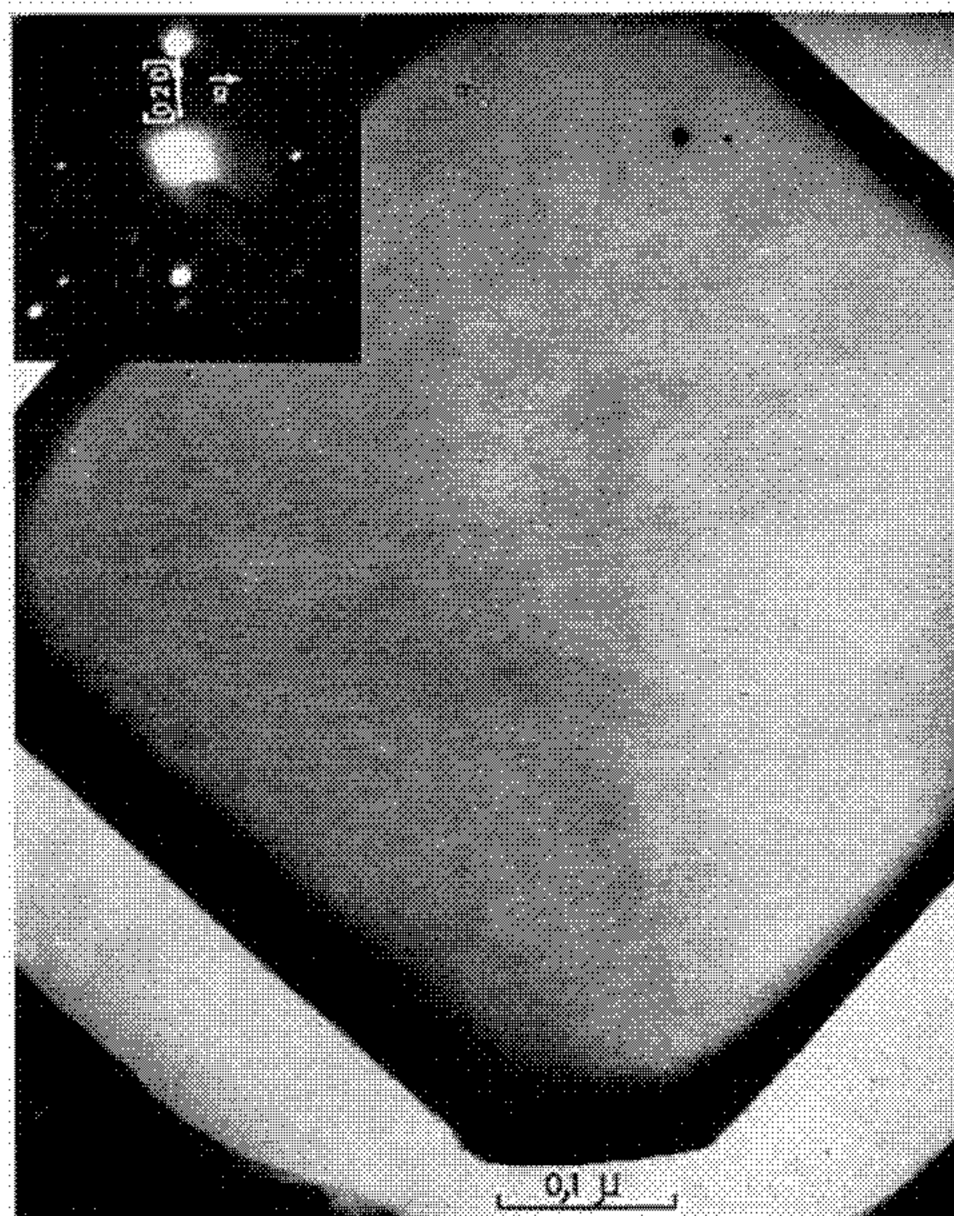


Fig. 3 *b*.



Fig. 4 *a*.



Fig. 4 *b*.

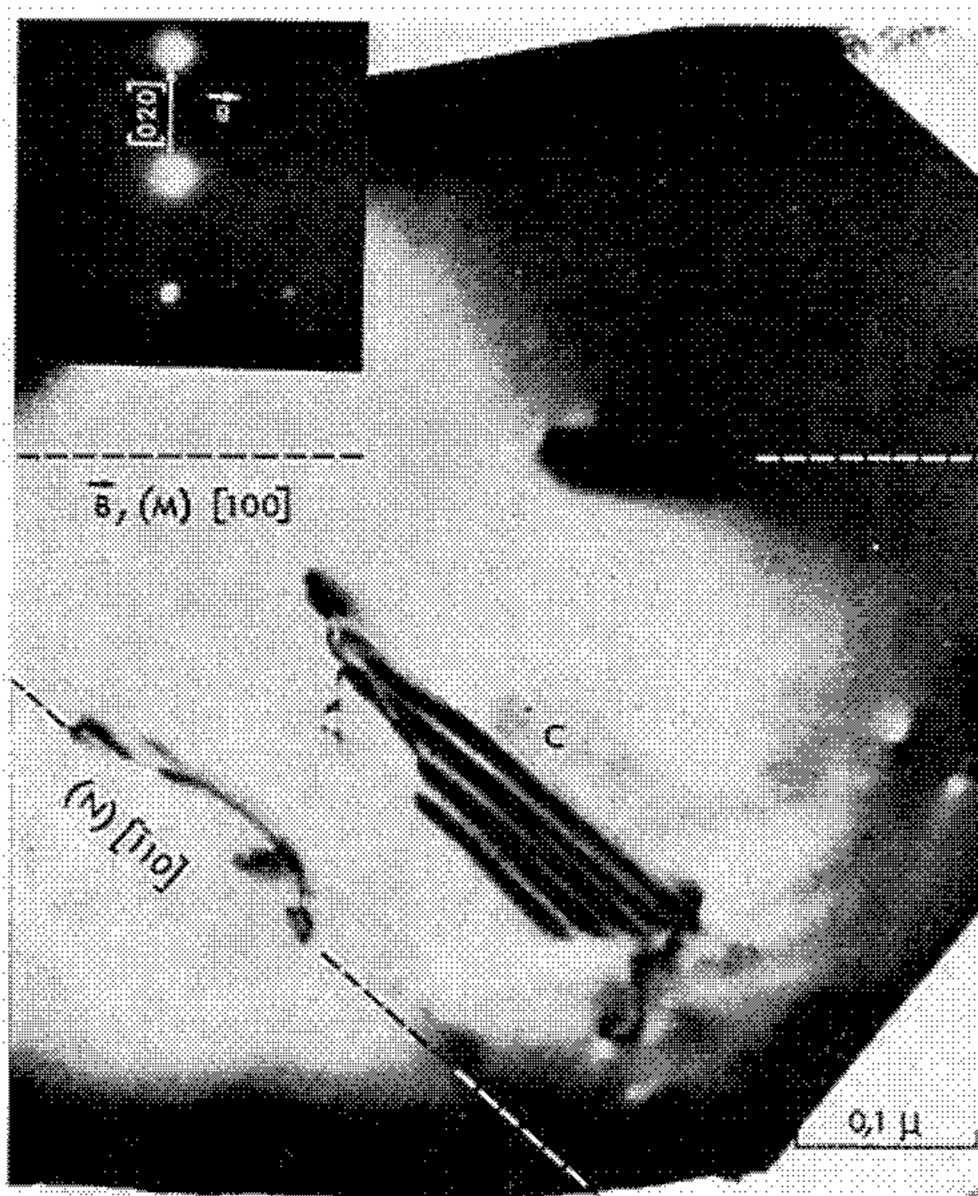


Fig. 5 *a*.

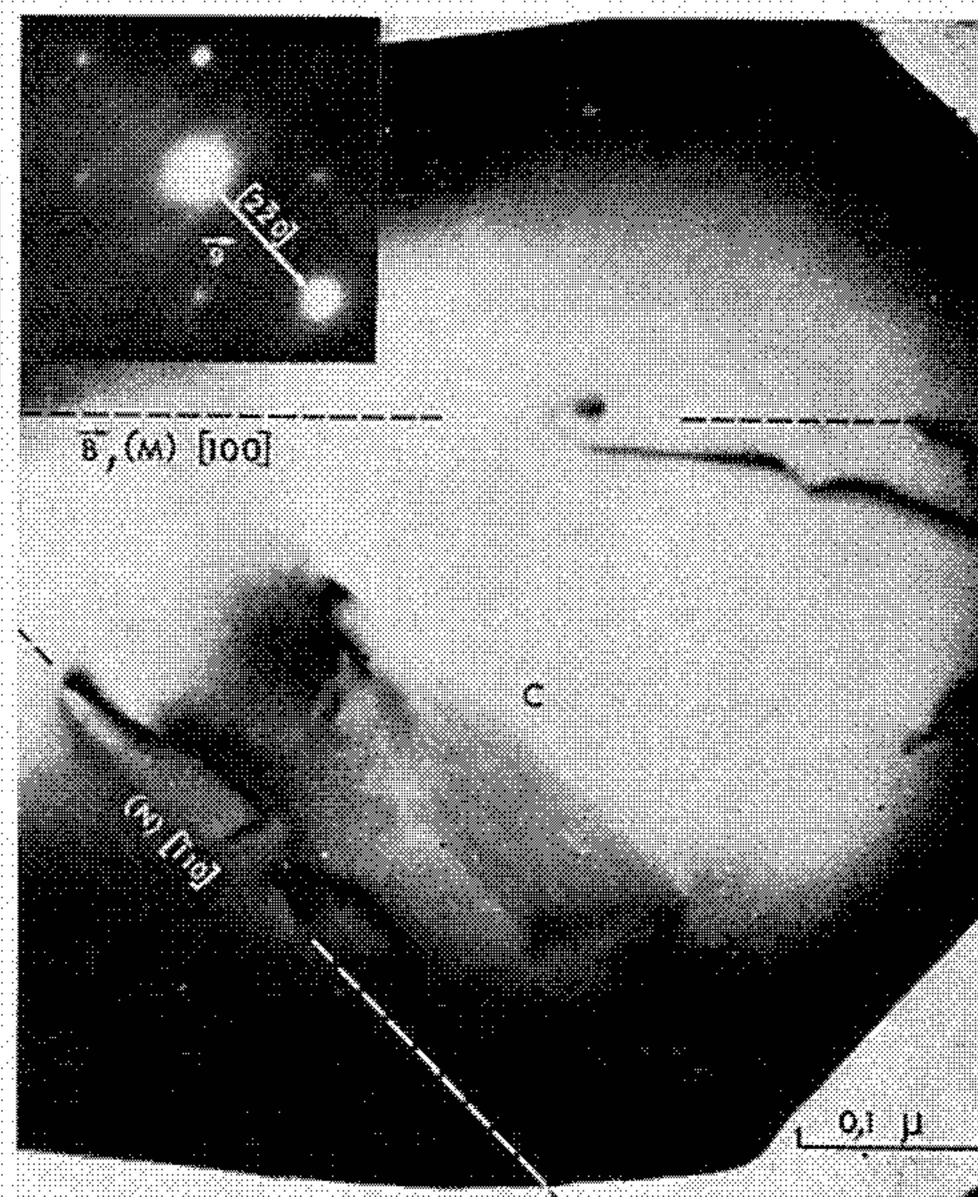


Fig. 5 *b*.

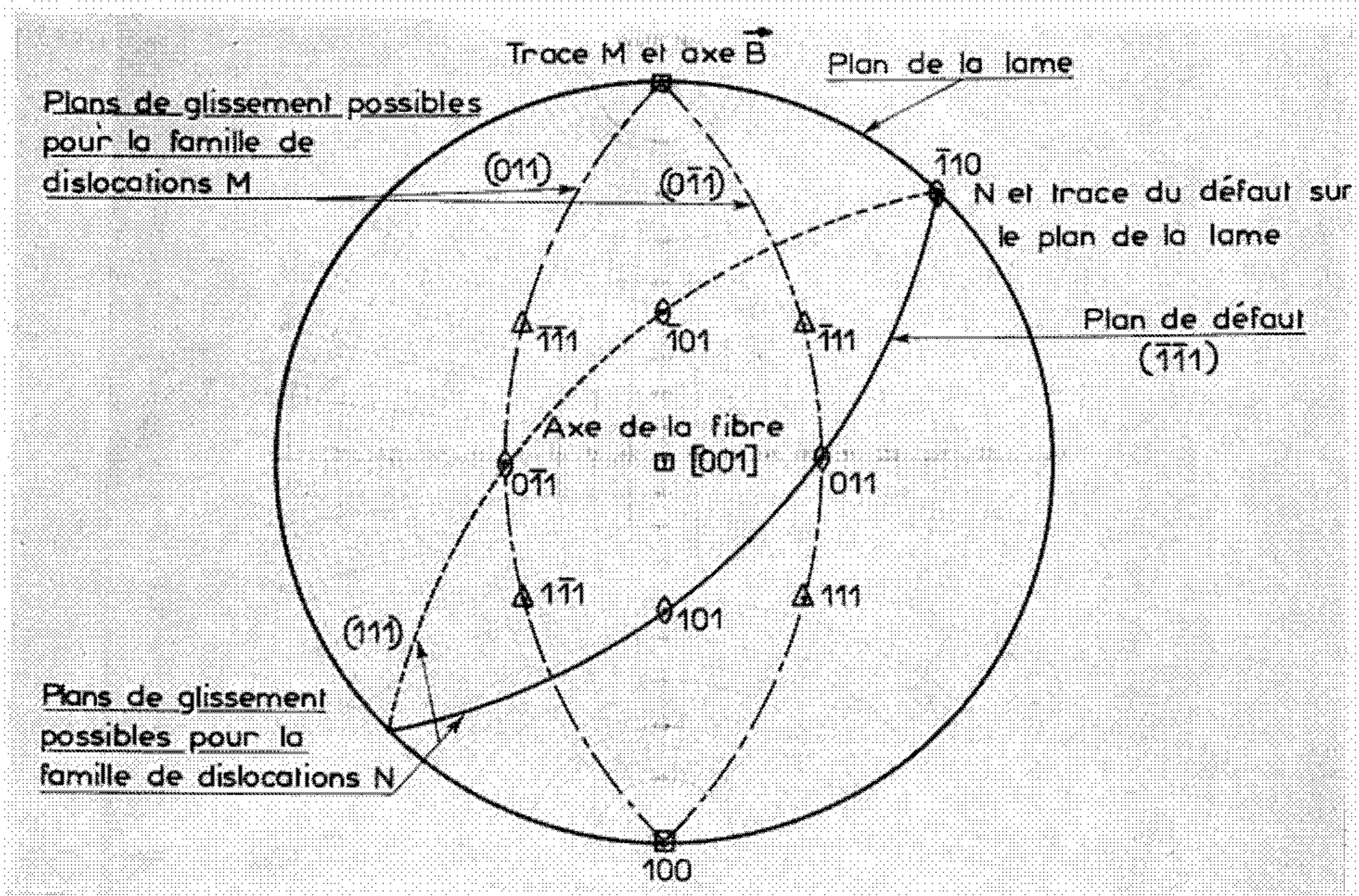


Fig. 5 *c*.

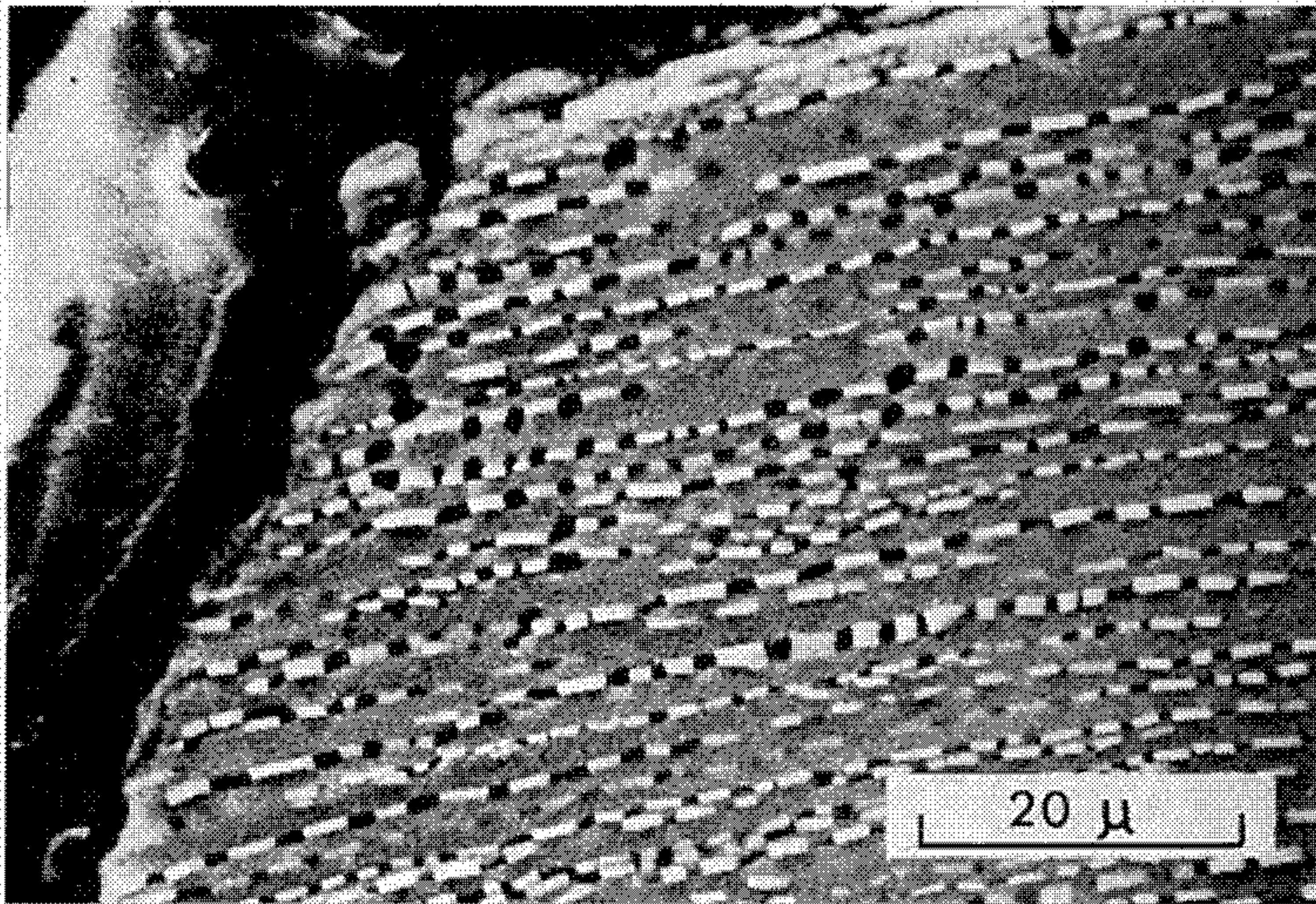


Fig. 6 *a*.

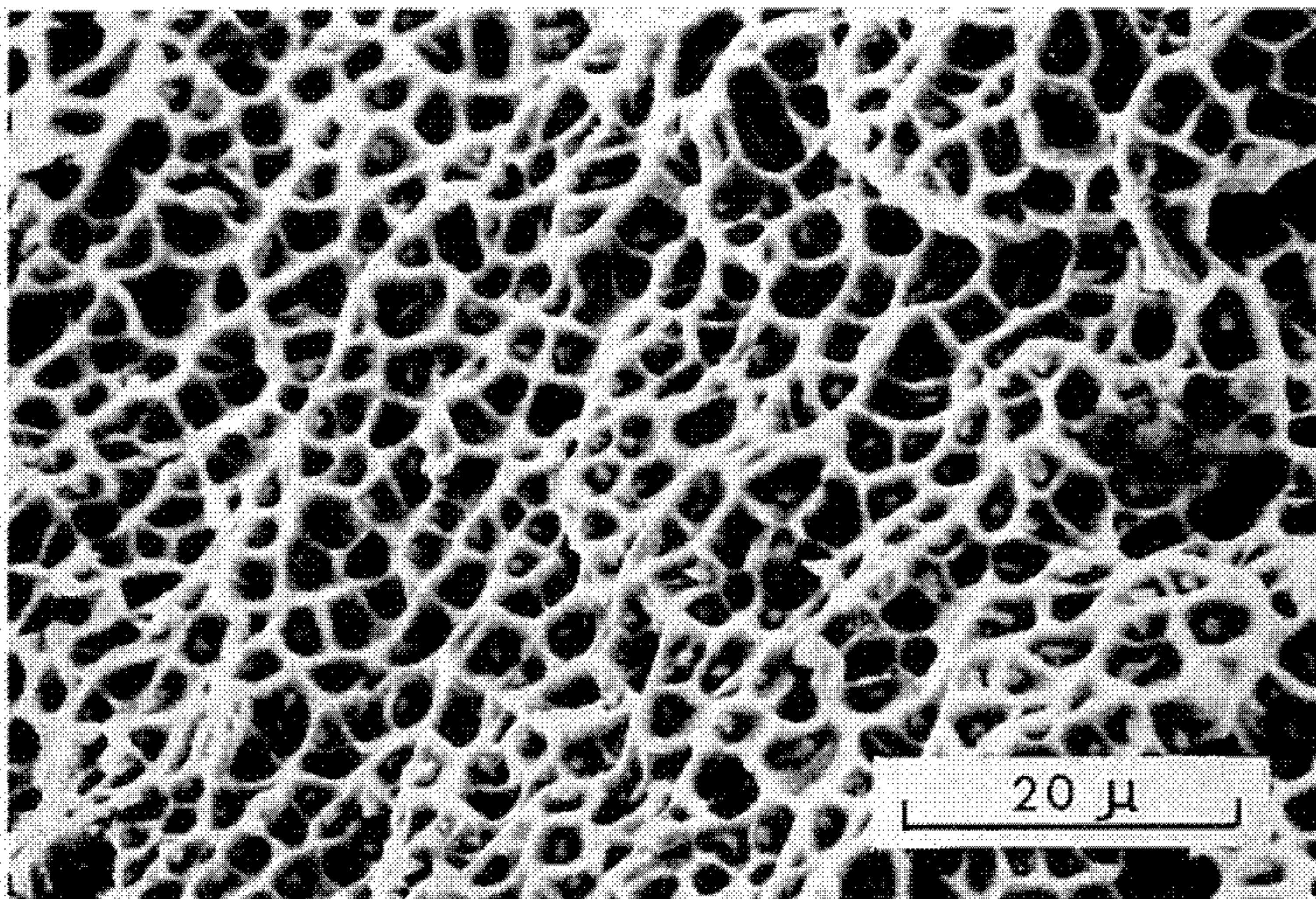


Fig. 6 *b*.

Planche IV.

Fig. 6. — Éprouvette Co-Cr-TaC rompue en traction à 800°C. (*a*) micrographie électronique par balayage, section longitudinale; (*b*) fractographie électronique par balayage.

matrice. La figure 3 *a* montre que les deux réseaux cristallins de structure C. F. C. sont parallèles, les faces d'accolement ayant pour plans principaux les plans {110} et {100}. (L'axe de croissance commun de deux phases est la direction ⟨100⟩, une des faces du cube étant parallèle au plan de la figure.)

La figure 3 *b* d'un composite complexe *non déformé* est typique : aucune dislocation n'est visible dans la fibre, alors que le TaC lamellaire à trois branches de l'eutectique orienté Co-TaC ([5]) en contient. Ainsi, les fibres de TaC de section polygonale convexe paraissent plus parfaites.

Cependant, des dislocations apparaissent dans ces mêmes fibres de TaC *après déformation* du composite (*fig.* 4). Ceci est une preuve directe — la première à notre connaissance — de la déformation plastique des monocristaux de carbure de TaC en traction à température ambiante.

L'analyse géométrique de ces dislocations, basée sur les effets de contraste (*fig.* 5) permet de déterminer les éléments de glissement du TaC à l'ambiante : les traces du plan de glissement des dislocations sur les faces de la lame fournissent d'abord deux directions distinctes (M) et (N); l'autre direction définissant les plans de glissement est celle des vecteurs de Burgers, supposés du type 1/2 ⟨110⟩, comme dans le TiC ([6]), et choisis d'après les contrastes observés parmi les six vecteurs de ce type.

On trouve ainsi deux systèmes de glissement possibles : 1/2 ⟨110⟩ {111} admis dans les carbures de transition ([6]) et 1/2 ⟨110⟩ {110}, typique de vrais cristaux ioniques, mais qui surprend pour un composé de type interstitiel où l'arrangement d'atomes métalliques est du type C. F. C. Cependant, ce système de glissement a été suggéré à chaud pour ZrC ([7]) et tout récemment pour TaC ([8]).

Quant au défaut à franges C (*fig.* 5), il est situé dans le plan $(\bar{1}\bar{1}1)$. Nous en avons observé souvent sur ces fibres de TaC dont l'énergie de défauts d'empilement doive être élevée (composition très proche de la stœchiométrie).

Cette faculté de dissociation de dislocations pourrait alors être due à un effet d'impureté en solution et indique, par là, une possibilité éventuelle d'augmenter la résistance à la déformation des fibres monocristallines de TaC.

Déformation a haute température. — A haute température, les courbes de traction montrent toujours la partie pseudo-élastique et le crochet; cependant, à partir d'une certaine température, variable avec la nature de la matrice, la consolidation disparaît progressivement : une

striction se produit et l'éprouvette continue de s'allonger dans cette zone.

L'allongement n'étant plus uniformément réparti, seule la zone de rupture présente les fibres fracturées en faibles tronçons de longueur uniforme (*fig.* 6 *a*). La fractographie électronique par balayage (*fig.* 6 *b*) met en évidence le même mode de rupture qu'en traction à froid (fibres au fond de cupules) avec une plus grande ductilité de la matrice.

C'est en fluage à haute température que le renforcement par fibres confère à ces composites leurs qualités essentielles. Le mécanisme de déformation n'est pas connu. Contrairement aux monocristaux où le fluage débute généralement par une période d'incubation avec point d'inflexion — nous avons également observé ce phénomène sur les super alliages à cristallisation orientée [9] — dans ces composites, la première période est à vitesse décroissante. Elle est suivie d'une longue zone stationnaire à très faible vitesse et la rupture n'intervient qu'au bout d'une troisième période bien marquée, à vitesse lentement croissante.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) H. Bibring, M. Rabinovitch et C. Seibel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1666.

(2) A. Kelly, *Strong Solids*, Clarendon-Press, Oxford, 1966, p. 131.

(3) J. Friedel, Communication privée.

(4) J. P. Trottier et R. Graf, *Comptes rendus*, 268, série B, 1969, p. 1381.

(5) H. Bibring et G. Seibel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 144.

(6) G. E. Hollox et R. E. Smallman, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 88.

(7) D. W. Lee et J. S. Haggerty, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 1969, p. 641.

(8) D. J. Rowcliffe et W. J. Warren, *J. Mat. Se.*, 5, 1970, p. 345.

(9) H. Bibring, 35th Meeting, A.G.A.R.D., London, 1970, Conf. Proc. n° 64; O.N.E.R.A., T. P. n° 795, 1970.

(*Office National d'Études*
et de Recherches aérospatiales,
Direction Scientifique des Matériaux,
29, *avenue de la Division-Leclerc,*
92-*Châtillon-sous-Bagneux,*
Hauts-de-Seine.)

MÉTALLURGIE. — *Influence de la composition d'alliages* Fe-C-Si *contenant moins de* 7 % *de carbone et moins de* 15 % *de silicium, refroidis très rapidement par coulée, sur la structure de leur matrice et la morphologie du graphite.* Note (*) de M. **Bernard Vigneron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous obtenons à la fois les composés métastables cémentite et silicocarbure de Maries (2), dont nous traçons les domaines d'existence, et du graphite. Le graphite sphéroïdal se forme dans les alliages hypereutectiques.

Les alliages ternaires Fe-C-Si sont préparés, à partir d'un binaire Fe-C et de silicium, au four à induction de fusion et coulée sous vide (1). Le binaire Fe-C est obtenu par fusion et coulée sous vide d'un fritté de fer ex-carbonyle et de carbone de pureté spectrographique. Les puretés des différents constituants des alliages sont les suivantes :

Fer excarbonyle : C, 0,040 %; N_2, 0,022 %, O_2, 0,22 %.

Carbone (analyse spectrographique) : traces de Si, Mg, Al, Cu, Fe.

Silicium : Résistivité, plus de 100 Ω/cm.

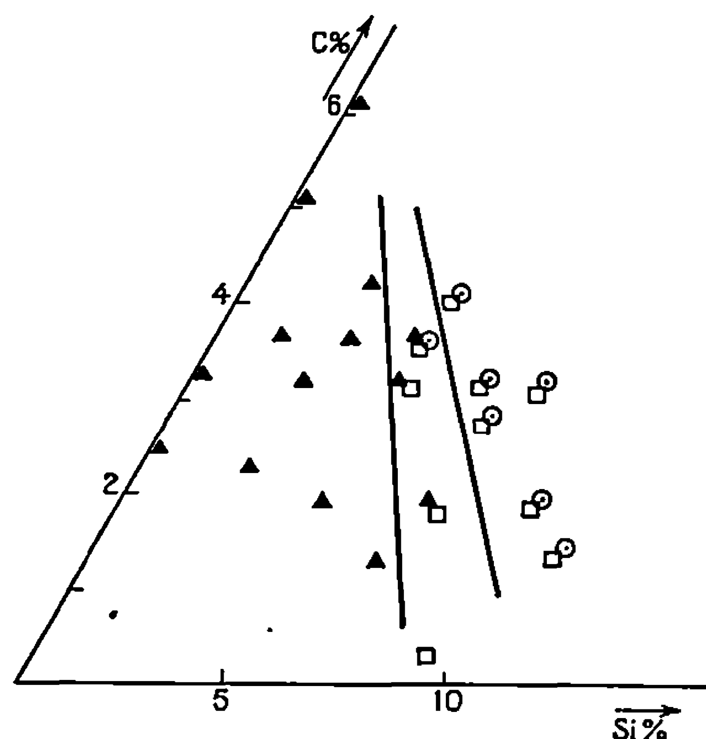


Fig. 1.

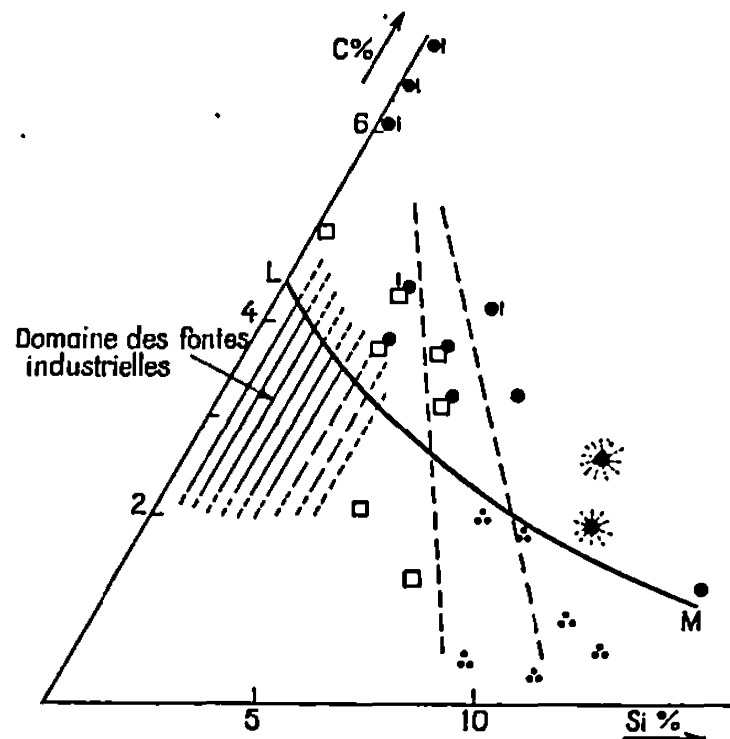


Fig. 2.

Fig. 1. — Constituants métastables des alliages Fe-C-Si; limites des domaine de la cémentite et du silicocarbure.
▲ Fe_3C; □ silicocarbure; ⊙ Fe_3Si.

Fig. 2. — Représentation sur le diagramme ternaire Fe-C-Si des différentes formes du graphite.
Relation avec les domaines des phases métastables.

● graphite sphéroïdal (donnant une croix en lumière polarisée);
□ graphite nodulaire (ne donnant pas de croix en lumière polarisée);
| graphite primaire lamellaire;
∴ graphite sphéroïdal ou nodulaire déchiqueté;
>✱< graphite interdendritique;
— — limites des domaines à cémentite et silicocarbure (d'après la figure 1);
—— ligne d'eutexie, d'après Schürmann et Hirsch (5).

Le creuset de fusion est en pisé réfractaire à base d'alumine. Nous maintenons le métal en fusion pendant 15 mn avant la coulée qui est effectuée dans une lingotière en cuivre de section droite rectangulaire de 5×20 mm² refroidie énergiquement par circulation d'eau dans ses parois ; on réalise ainsi une vitesse de refroidissement de 1000°C/s à 950°C.

TABLEAU.

Identification du silicocarbure de Maries.

(A) Nos résultats ; (B) D'après Street et Owen ([3]).

A.		B.	A.		B.	A.		B.
I.	d (Å).	d (Å).	I.	d (Å).	d (Å).	I.	d (Å).	d (Å).
f	2,958	2,95	M	1,96	1,956	f	1,65	–
f	2,833	–	M	1,94	1,937	Tf	1,625	–
M	2,52	2,518	M	1,92	–	f	1,608	1,603
M	2,317	–	f	1,89	1,899	Tf	1,58	1,585
M	2,216	2,212	Tf	1,88	1,869	Tf	1,53	1,537
M	2,18	2,174	M	1,84	–	Tf	1,50	–
F	2,09	–	M	1,82	1,827	Tf	1,49	–
F	2,08	2,076	f	1,81	1,803	f	1,47	1,475
F	2,073	–	f	1,794	–	f	1,46	1,455
F	2,05	2,044	f	1,78	1,776	TF	1,45	–
TF	2,01	Fer-silicium	f	1,74	–	M	1,42	Fer-silicium
M	1,98	1,974	f	1,70	1,705	f	1,375	1,377
M	1,97	–	f	1,68	1,701			

d(Å) est l'équidistance des plans réticulaires réflecteurs.

Intensités : TF, très forte, F, forte ; M, moyenne ; f, faible ; Tf, très faible.

Le diagramme ternaire de la figure 1 montre que la cémentite apparaît seule dans un large domaine qui jouxte l'axe du carbone. Elle est mélangée au silicocarbure identifié d'abord par Marles ([2]) puis par Street et Owen ([3]) dans un domaine relativement étroit. Le silicocarbure dont nous avons délimité approximativement la zone d'existence coexiste avec une matrice formée, soit par la silicoferrite (refroidissement rapide), soit par Fe_3Si (refroidissement lent), soit par leur mélange.

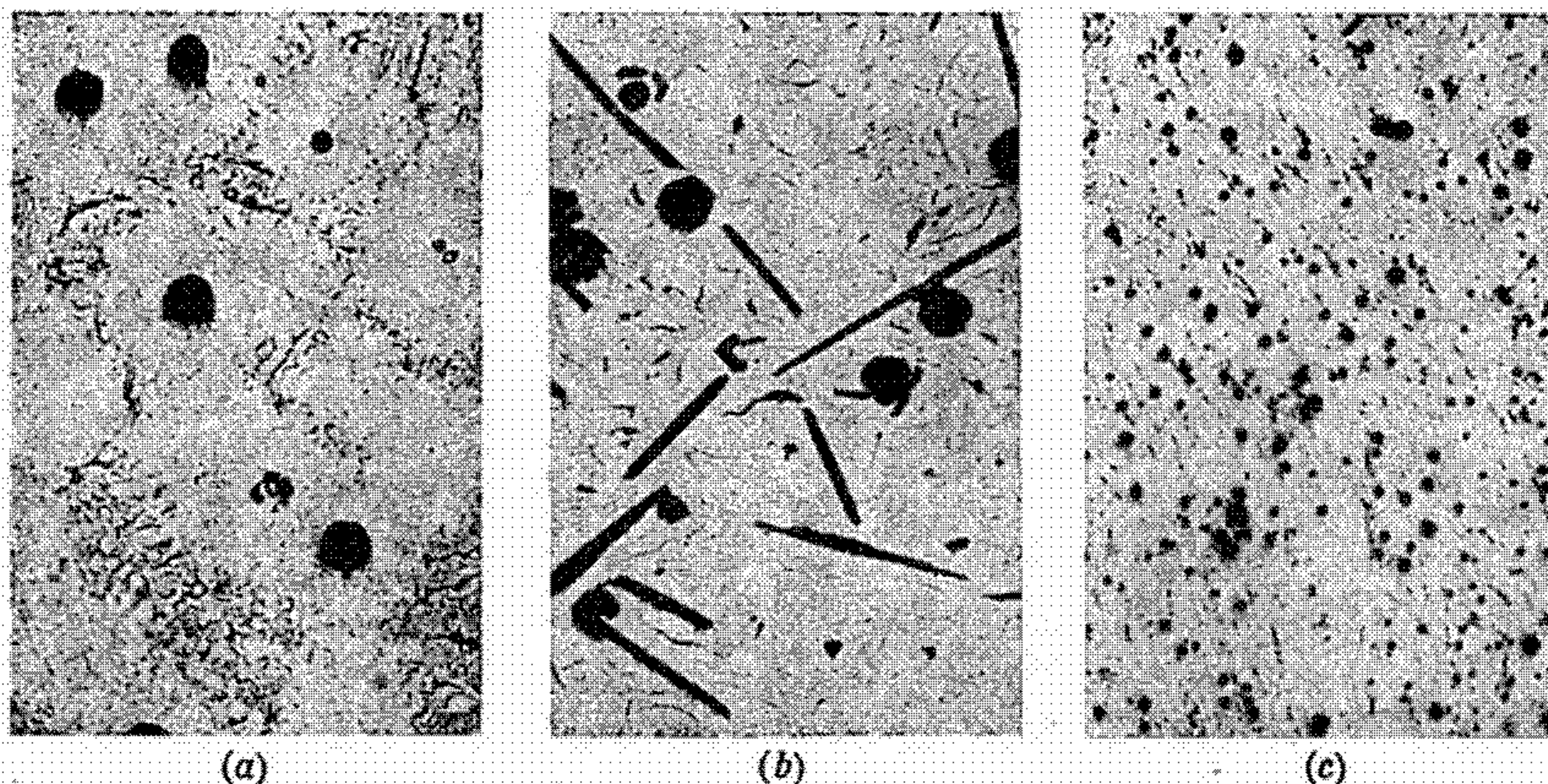
La cémentite a été identifiée par micrographie, radiocristallographie èt analyse thermodilatométrique, le silicocarbure par micrographie et radiocristallographie seulement.

Le tableau ci-dessus établit la quasi-identité entre le constituant X d'Owen et Street [([3]), ([4])] et le silicocarbure que nous observons.

Le diagramme de la figure 2 met en évidence la forme du graphite qui est associé aux constituants métastables. On voit que le graphite sphéroïdal

est localisé dans le domaine des alliages hypereutectiques. La projection LM de la ligne d'eutexie a été tracée à partir des données de Schürmann et Hirsch ([5]). Les alliages binaires Fe-C hypereutectiques contiennent du graphite nodulaire pour les teneurs inférieures à 5 % C et du graphite sphéroïdal accompagné de graphite primaire lamellaire aux teneurs supérieures.

Nous avons essayé d'obtenir des vitesses de refroidissement très différentes de la vitesse de 1000°C/s à 950°C utilisée pour l'établissement des diagrammes (*fig.* 3 *a*).



(*a*) (*b*) (*c*)

Fig. 3. — Micrographies optiques d'un alliage Fe-C-Si (C, 1,81 %; Si, 9,91 %); attaque au nital. (G × 150.)

(*a*) Échantillon refroidi à la vitesse de 1000°C/s à 950°C : sphéroïdes de graphite entourés d'une plage de Fe_3Si dans laquelle nous observons du graphite interdendritique. Le silicocarbure borde les plages de Fe_3Si.

(*b*) Échantillon refroidi à la vitesse de 2,5°C/s à 950°C. On observe des sphéroïdes de graphite associés à du graphite primaire lamellaire et de fines lamelles de graphite eutectique de surfusion sur une matrice de Fe_3Si.

(*c*) Échantillon refroidi à une vitesse de l'ordre de 2 000°C/s à 950°C : la matrice est à base de silicocarbure et de Fe_3Si; le graphite obtenu est sphéroïdal et de très petite dimension.

A la vitesse de 2,5°C/s on obtient une structure graphite + Fe_3Si (*fig.* 3 *b*). Aux vitesses très élevées, de l'ordre de 2 000°C/s, on observe une matrice à base de silicocarbure et de Fe_3Si dans laquelle apparaît du graphite (*fig.* 3 *c*).

Il est tout à fait remarquable que le graphite sphéroïdal n'apparaît encore que dans les alliages de composition hypereutectique.

Aux faibles vitesses, on observe, à côté du graphite sphéroïdal, des lamelles de graphite primaire et de fines lamelles de graphite eutectique de surfusion (*fig.* 3 *b*). Aux vitesses élevées, on obtient du graphite sphéroïdal très fin et très dispersé (*fig.* 3 *c*).

En conclusion, on voit que des alliages, dépourvus de magnésium, mais relativement riches en silicium, obtenus par fusion et coulée sous vide peuvent contenir des quantités notables de graphite sphéroïdal. La seule condition à laquelle ils doivent satisfaire est d'être hypereutectiques.

Cette observation ne s'applique pas aux fontes industrielles qui ne contiennent pas une quantité suffisante de silicium.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) Les analyses chimiques ont été effectuées au Centre de Recherches de Pont-à-Mousson.

(2) D. MARLES, *J. Iron Steel Inst.*, avril 1948.

(3) W. S. OWEN et B. G. STREET, *J. Iron Steel Inst.*, septembre 1952.

(4) J. G. HUMPHREYS et W. S. OWEN, *J. Iron Steel Inst.*, mai 1961.

(5) E. SCHÜRMANN et HIRSCH, *Geisserei Tech Wiss Beihefte*, 18 jahrgang, 1966, Heft 1.

(*Laboratoire de Métallurgie*
et Chimie du Solide
de la Faculté des Sciences de Nancy,
associé au C. N. R. S.
sous le n° 26,
Groupe de Métallurgie physique,
E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, 54-*Nancy*
Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLURGIE. — *Détermination des points* M_s *et* M_f *de transformation martensitique des aciers à l'aide d'une méthode dilatométrique différentielle.* Note (*) de M. **Bernard Mignot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux capteurs inductifs de déplacement dont les bobines réceptrices sont montées en opposition ont leurs noyaux liés respectivement à l'échantillon et à l'étalon. On évite les transformations perlitique et bainitique grâce à un refroidissement rapide. On approche M_s à une vitesse inférieure à 1°C/s. Quelques exemples sont donnés.

Les supports d'échantillon et d'étalon (*fig.* 1) sont placés côte à côte dans le four d'austénitisation puis plongés ensemble dans un récipient contenant de l'eau. On interrompt leur refroidissement rapide dès que la température approche d'environ 20°C la température M_s calculée à l'aide d'une formule empirique [(1) à (4)]. On poursuit le refroidissement dans l'air calme.

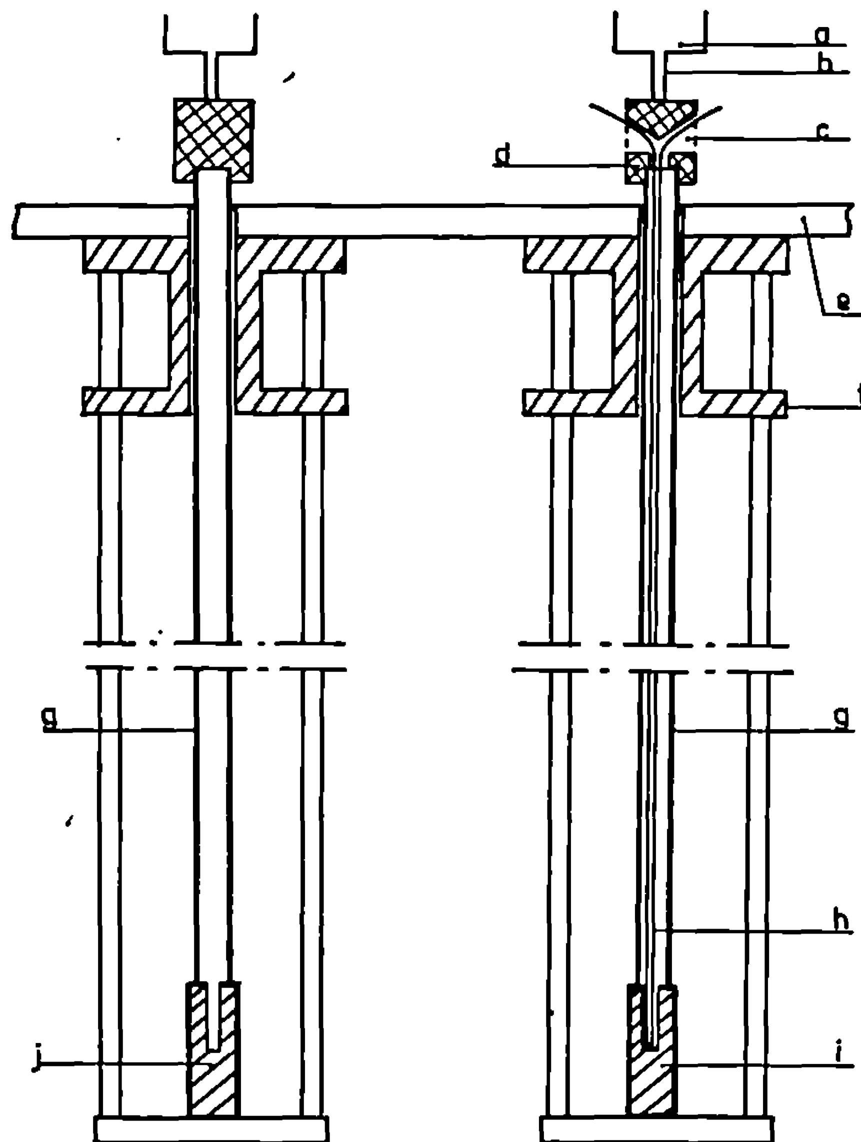


Fig. 1. — Schéma de principe des supports de l'échantillon et de l'étalon.

(*a*) capteur inductif de déplacement;
(*b*) palpeur;
(*c*) sortie du couple thermoélectrique;
(*d*) embout reliant le palpeur à la tige poussoir;
(*e*) support refroidi par circulation d'eau;
(*f*) pièce permettant la fixation de l'étrier en silice;
(*g*) tige poussoir;
(*h*) couple thermoélectrique;
(*i*) échantillon;
(*j*) étalon.

Lorsque M_s est dépassé, on immerge les supports dans un manchon contenant de l'air et refroidi extérieurement par de l'azote liquide. Un enregistreur galvanométrique à suiveur de spot permet d'enregistrer simultanément, sur deux voies différentes, d'une part, les variations, en fonction du temps, de la différence de longueur entre l'échantillon et l'étalon, d'autre

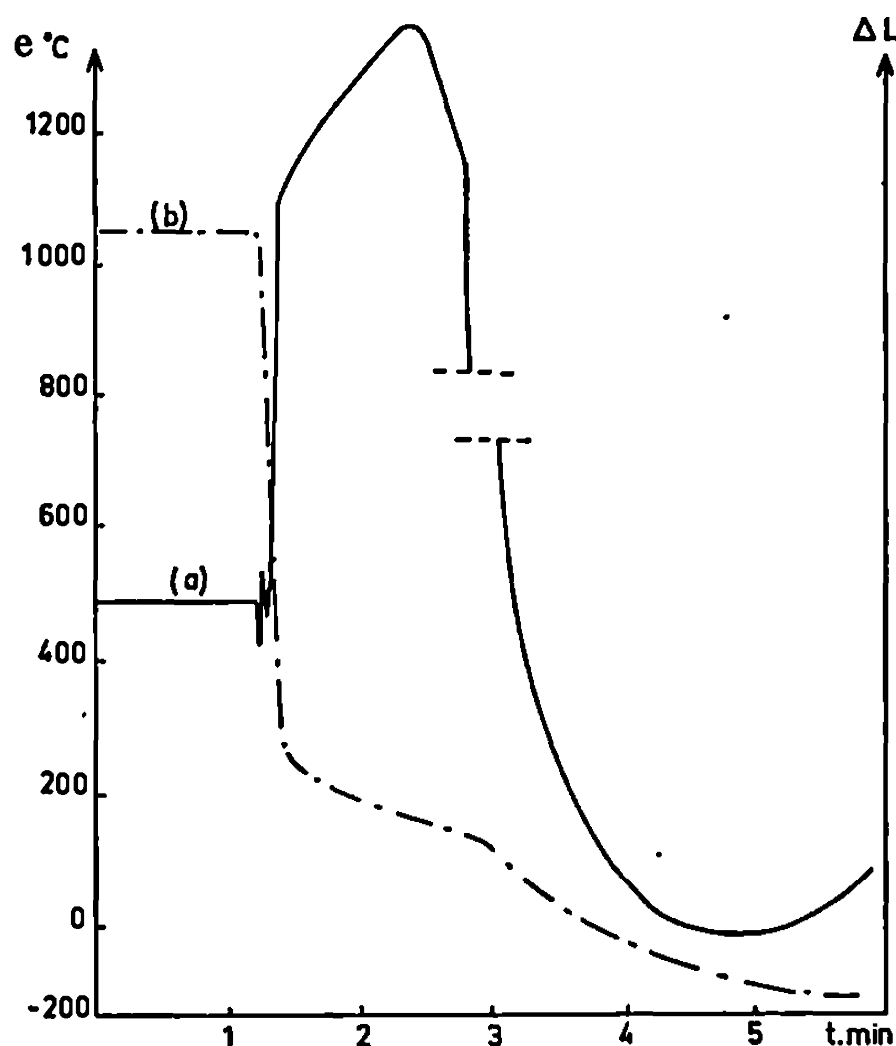


Fig. 2. — Reproduction des courbes expérimentales obtenues lors du refroidissement d'une éprouvette d'un acier Z 190 C 14 austénitisé pendant 10 mn à 1050°C.

(*a*) Variations de longueur en fonction du temps;

(*b*) Variations de température en fonction du temps.

part, les variations de la température grâce à un couple thermoélectrique placé au centre de l'échantillon (*fig.* 1). Naturellement, le couple thermoélectrique doit glisser librement à l'intérieur de la tige poussoir.

Les courbes de la figure 2, obtenues sur un échantillon d'acier, représentent :

a. les variations de longueur;

b. les variations de température.

On voit que le refroidissement de l'austénite n'est accompagné par aucune transformation (courbes *a* et *b*). Le passage de la première à la seconde loi de refroidissement est enregistré sur les deux courbes. Le début de la transformation martensitique se traduit, sur la courbe *a*, par une brusque expansion. L'immersion de l'échantillon dans le manchon d'air refroidi par l'azote liquide provoque un changement de pente très marqué sur la courbe *b*. Le point M_f apparaît très nettement sur la courbe *a* cependant que la courbe *b* n'est pratiquement pas modifiée.

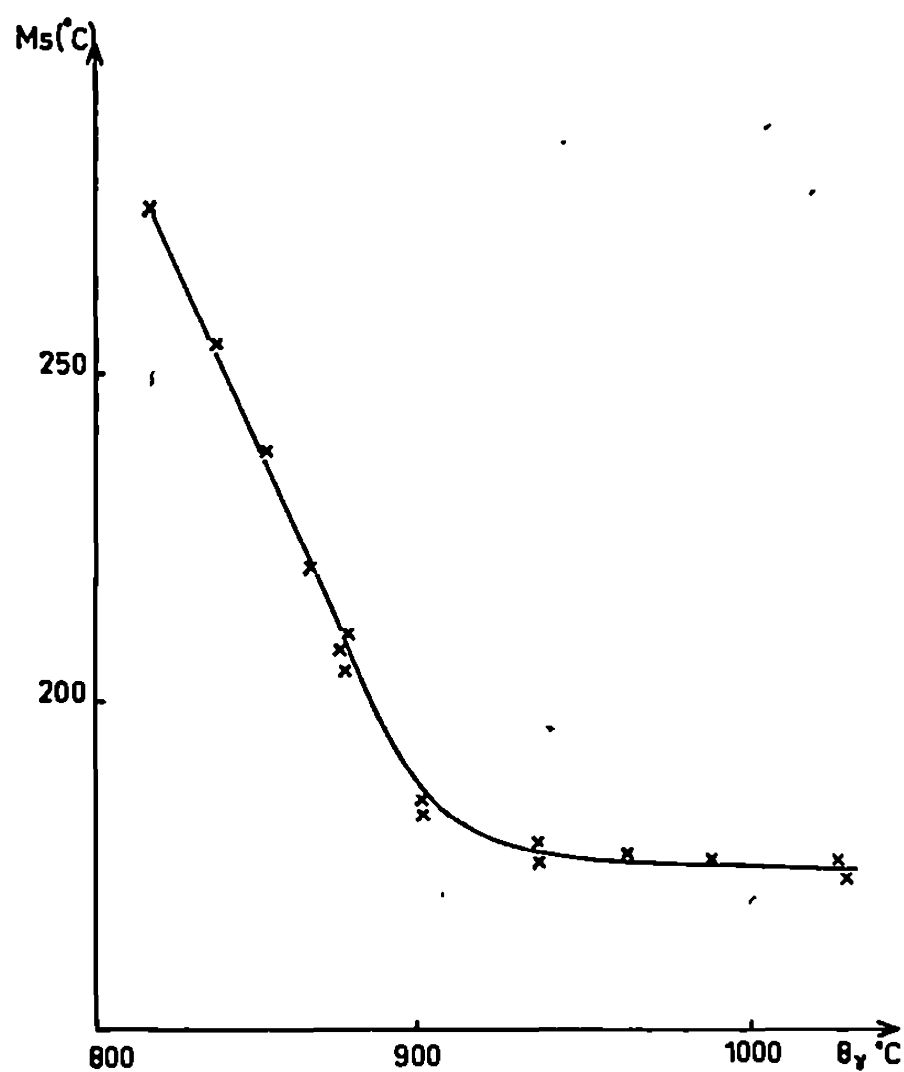


Fig. 3. — Courbe des variations de la température du point M_s, en fonction de θ_γ, température d'austénitisation, pour un acier 100 C 5 maintenu en température pendant 10 mn.

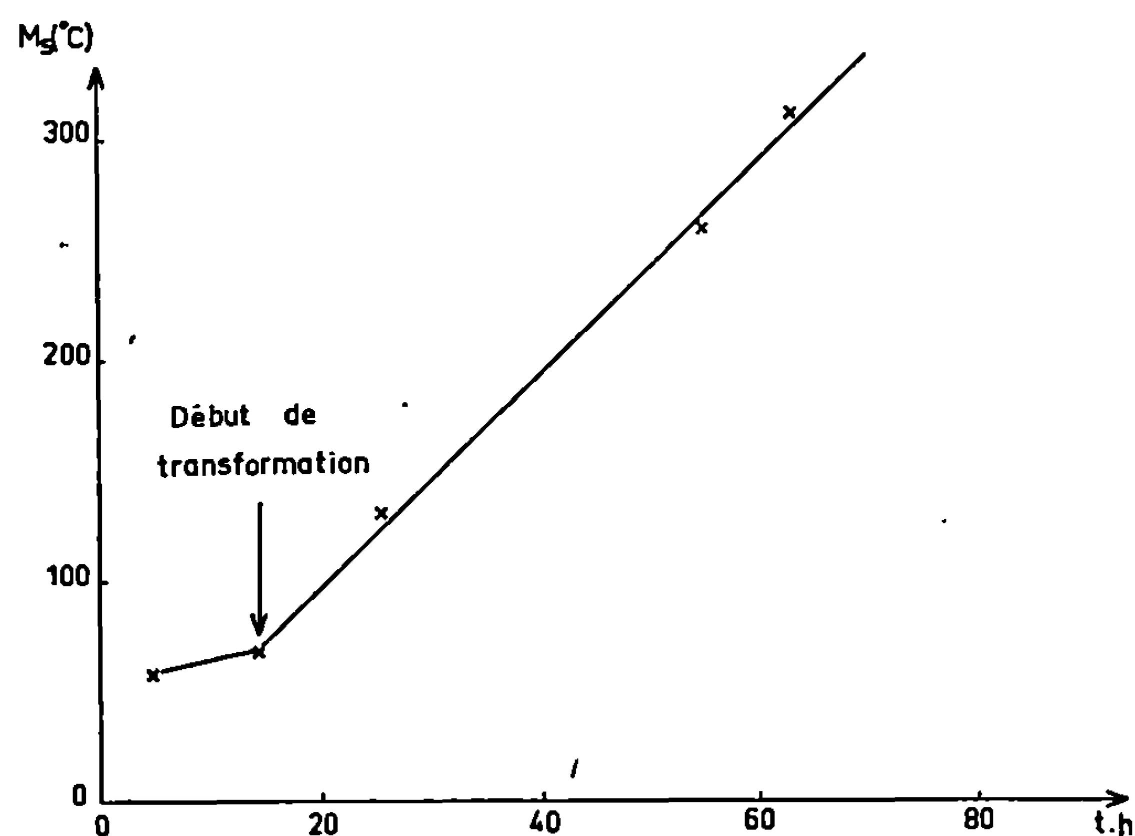


Fig. 4. — Courbe des variations de la température M_s, en fonction de la durée de maintien à 480°C, pour un acier Z 190 C 14 austénitisé à 1100°C pendant 10 mn. Le changement de pente correspond au début de la transformation isotherme de l'austénite déterminé par ailleurs en dilatométrie isotherme.

La détermination de M_s se fait, dans les meilleures conditions, à $\pm$ 2°C. Celle de M_f est moins reproductible surtout parce que les conditions de refroidissement entre M_s et M_f ont une grande influence.

Nous avons appliqué cette méthode à des aciers au chrome dont la température M_s dépend très fortement des conditions d'austénitisation.

La courbe de la figure 3 représente les variations de la température M_s d'un acier 100 C 5, en fonction de la température, pour des austénitisations de même durée.

On observe une décroissance très rapide indiquant un enrichissement en carbone aux températures comprises entre 800 et 950°C. Au-delà de cette température le point M_s reste pratiquement constant parce que tous les carbures sont redissous.

Les courbes de la figure 4 montrent que l'on peut également suivre les transformations de l'austénite par détermination de son point M_s.

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) A. E. NEHRENBERG, *Trans. A.I.M.E.*, 167, 1946, p. 494-498.
(2) R. A. GRANGE et H. M. STEWART, *Trans. A.I.M.E.*, 167, 1946, p. 467-490.
(3) W. STEVEN et A. G. HAYNES, *J.I.S.I.*, 183, 1956, p. 349-359.
(4) K. W. ANDREWS, *J.I.S.I.*, 203, 1965, p. 721-727.

(*Laboratoire de Métallurgie*
et Chimie du Solide
associé au C.N.R.S. sous le n° 26,
Groupe de Métallurgie physique,
E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Constante d'échange ionique en chromatographie sur gel.* Note (*) de M[lle] **Yvette Wormser**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par chromatographie sur gel, à force ionique constante, de l'élution de différents sels, met en évidence un échange ionique entre les ions injectés et les ions de l'éluant. On obtient, pour différents couples ion injecté-ion de l'éluant, une constante d'échange, qui peut permettre de prévoir l'élution d'un ion dans un éluant donné.

Une étude du comportement de quelques électrolytes par chromatographie sur gel a été entreprise [1], sur des colonnes de dextrane (« Sephadex ») et de polyacrylamide (« Bio-Gel »). Elle a été effectuée par mesure du volume d'élution V_e de différents sels renfermant les ions Cl^-, Na^+ ou Co^{2+}; d'où la détermination du coefficient K_{av} de Laurent et Killander [2] : $K_{av} = (V_e - V_0)/V_g$, connaissant le volume total du gel $V_t = V_g + V_0$, considéré comme formé d'une phase gel proprement dit, de volume V_g, et d'une phase solution interstitielle de volume V_0 (le volume V_0 étant le volume d'élution d'une substance totalement exclue de la phase gel).

La présente Note cherche à interpréter le résultat des mesures de cette constante, dans le cas d'un gel de « Bio-Gel » P-2 préalablement équilibré par différentes solutions électrolytiques de force ionique $\mu = 1$, employées également comme éluant.

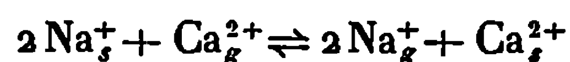
On a constaté que dans un éluant donné la valeur de K_{av} est la même, pour un ion donné, quel que soit l'ion antagoniste du sel injecté, ce qui prouve qu'il se fait un échange avec les ions de l'éluant, dont la concentration est très grande par rapport à celle du soluté.

Le tableau représente le coefficient K_{av}, et le sel migrant formé par l'échange avec le sel éluant, pour chaque couple ion injecté-éluant.

On voit que K_{av} n'est pas constant pour un ion donné, ni même pour un sel donné migrant dans des milieux différents.

On peut toutefois se demander si une constante d'échange peut rendre compte de l'échange d'ions ainsi mis en évidence entre les deux phases.

En prenant à titre d'exemple le cas de Na^+ en présence d'un sel de calcium comme éluant, la réaction d'échange est



$$2\,Na_s^+ + Ca_g^{2+} \rightleftharpoons 2\,Na_g^+ + Ca_s^{2+}$$

(les indices *s* et *g* correspondant aux phases solution interstitielle et gel).

Les essais étant effectués à force ionique constante, le coefficient d'activité en solution aqueuse reste constant; on peut admettre qu'il en est de

TABLEAU.

Ion injecté.	Éluant.	Sel migrant (*).	K_{av}.	$K_{éluant}$.	k.	
Na^+	$Ca(NO_3)_2$	$NaNO_3$	0,64	1,15	0,36	$k_{Na/Ca} \sim 0,35$
»	$CaCl_2$	NaCl	0,56	0,93	0,34	
»	$Co(NO_3)_2$	$NaNO_3$	0,65	1,05	0,40	$k_{Na/Co} \sim 0,42$
»	$CoCl_2$	NaCl	0,63	0,91	0,44	
Co^{2+}	$Ca(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2$	0,96	1,15	0,84	$k_{Co/Ca} \sim 0,84$
»	$CaCl_2$	$CoCl_2$	0,79	0,93	0,85	
»	$NaNO_3$	$Co(NO_3)_2$	1,64	0,83	2,38	$k_{Co/Na} \sim 2,34$
»	NaCl	$CoCl_2$	1,26	0,74	2,30	
Cl^-	$NaNO_3$	NaCl	0,63	0,83	0,76	$k_{Cl/NO_3} \sim 0,75$
»	$Ca(NO_3)_2$	$CaCl_2$	0,85	1,15	0,74	
»	$Co(NO_3)_2$	$CoCl_2$	0,80	1,05	0,76	

(*) Pour simplifier les notations, on n'a pas tenu compte de la formation éventuelle d'ions complexes.

même dans la phase gel. On définit ainsi une constante apparente, relative aux concentrations, qui est ici :

$$k_{Na/Ca} = \frac{(Na)_g^2 \, (Ca)_s}{(Na)_s^2 \, (Ca)_g}$$

[les concentrations des ions Na^+ et Ca^{2+} étant respectivement $(Na)_s$ et $(Ca)_s$ dans la phase solution, et $(Na)_g$ et $(Ca)_g$ dans la phase gel].

Pour cet échange, la détermination de K_{av} a été effectuée en présence de $Ca(NO_3)_2$ et de $CaCl_2$ comme éluants. On a donc dans chaque cas,

$$K_{av} = \frac{(Na)_g}{(Na)_s}.$$

Le rapport des concentrations correspondant à l'ion de l'éluant a été déterminé par deux méthodes différentes :

1° Par analogie avec la détermination de K_{av}, on peut considérer que le « volume d'élution » de l'éluant (correspondant au volume d'éluant écoulé quand la concentration atteint 0,5 C_s), déterminé par lavage à l'eau de la solution de gel équilibrée avec la solution d'éluant et réciproquement par remplissage par l'éluant de la colonne de gel dans l'eau, donne le rapport C_g/C_s des concentrations dans le gel et dans la solution :

$$\frac{C_g}{C_s} = K_{éluant} = \frac{V_e - V_0}{V_g}.$$

2° La détermination analytique de la quantité de sel Q fixé sur la colonne permet également ce calcul; on a en effet, Q étant exprimé en *m* moles : $Q = C_s V_0 + C_g V_g$, C_s étant la concentration de la solution interstitielle à l'équilibre, c'est-à-dire la concentration de l'éluant. V_0 et V_g étant connus, on obtient ainsi C_g, d'où $K_{éluant} = C_g/C_s$.

Les deux méthodes ont donné pour le calcul de $K_{\text{éluant}}$ des résultats concordants, qui sont représentés sur le tableau.

On peut donc calculer la constante d'échange cherchée, qui dans l'exemple ci-dessus est $k_{Na/Ca} = K_{av}^2 / K_{\text{éluant}}$.

Les résultats des calculs, pour les différents couples ion injecté-éluant sont représentés sur le tableau. On a déterminé ainsi :

$$k_{Na/Ca} = \frac{(Na)_g^2\,(Ca)_s}{(Na)_s^2\,(Ca)_g}, \qquad k_{Na/Co} = \frac{(Na)_g^2\,(Co)_s}{(Na)_s^2\,(Co)_g},$$

$$k_{Co/Ca} = \frac{(Co)_g\,(Ca)_s}{(Co)_s\,(Ca)_g}, \qquad k_{Co/Na} = \frac{(Co)_g\,(Na)_s^2}{(Co)_s\,(Na)_g^2},$$

$$k_{Cl/NO_3} = \frac{(Cl)_g\,(NO_3)_s}{(Cl)_s\,(NO_3)_g}.$$

On voit qu'on obtient pour un échange donné une constante réelle, avec une approximation admissible, dans des milieux pour lesquels les valeurs de K_{av} sont souvent très différentes.

L'échange ionique observé au cours de l'élution d'un sel sur un gel, en présence d'un excès d'électrolyte, peut donc s'interpréter par une constante d'échange. On peut noter qu'il ne s'agit pas d'un équilibre de Donnan, puisque tous les ions sont mobiles, et participent à cet échange.

On peut contrôler que ces constantes ne sont pas indépendantes les unes des autres :

1° On doit avoir $k_{Na/Co} . k_{Co/Na} = 1$. On trouve expérimentalement pour ce produit de constantes une valeur très voisine de 1 (0,98 ± 0,06).

2° On peut écrire

$$\frac{k_{Na/Ca}}{k_{Na/Co}} = \frac{(Co)_g\,(Ca)_s}{(Co)_s\,(Ca)_g} = k_{Co/Ca}.$$

Les résultats expérimentaux donnent pour $k_{Na/Ca}/k_{Na/Co}$ la valeur 0,83 ± 0,06 et pour $k_{Co/Ca}$ la valeur 0,84, ce qui correspond à une assez bonne concordance.

Il est donc possible de prévoir l'élution d'un ion dans un éluant donné, à partir de mesures correspondant à d'autres couples ion-éluant.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) Y. WORMSER et I. M. BOURRELLY, Travail à publier.

(2) T. C. LAURENT et J. KILLANDER, *J. Chromatog.*, 14, 1964, p. 317.

(Laboratoire de Chimie IV,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réduction de l'ion 12-tungstoborate.* Note (*) de MM. **Roland Contant**, **Jean-Marc Fruchart**, **Gilbert Hervé** et **René Massart**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'ion 12-tungstoborate par polarographie permet de préciser les conditions d'obtention de nombreux composés réduits.

Des composés intermédiaires instables sont mis en évidence par polarographie oscillographique.

Les 12-tungstoborates $(BW_{12}O_{40})^{5-}$ furent découverts par Klein [1], puis par Copeaux [2] qui a préparé deux tungstoborates isomères. La séparation des deux acides correspondants, l'un hexagonal, l'autre quadra-

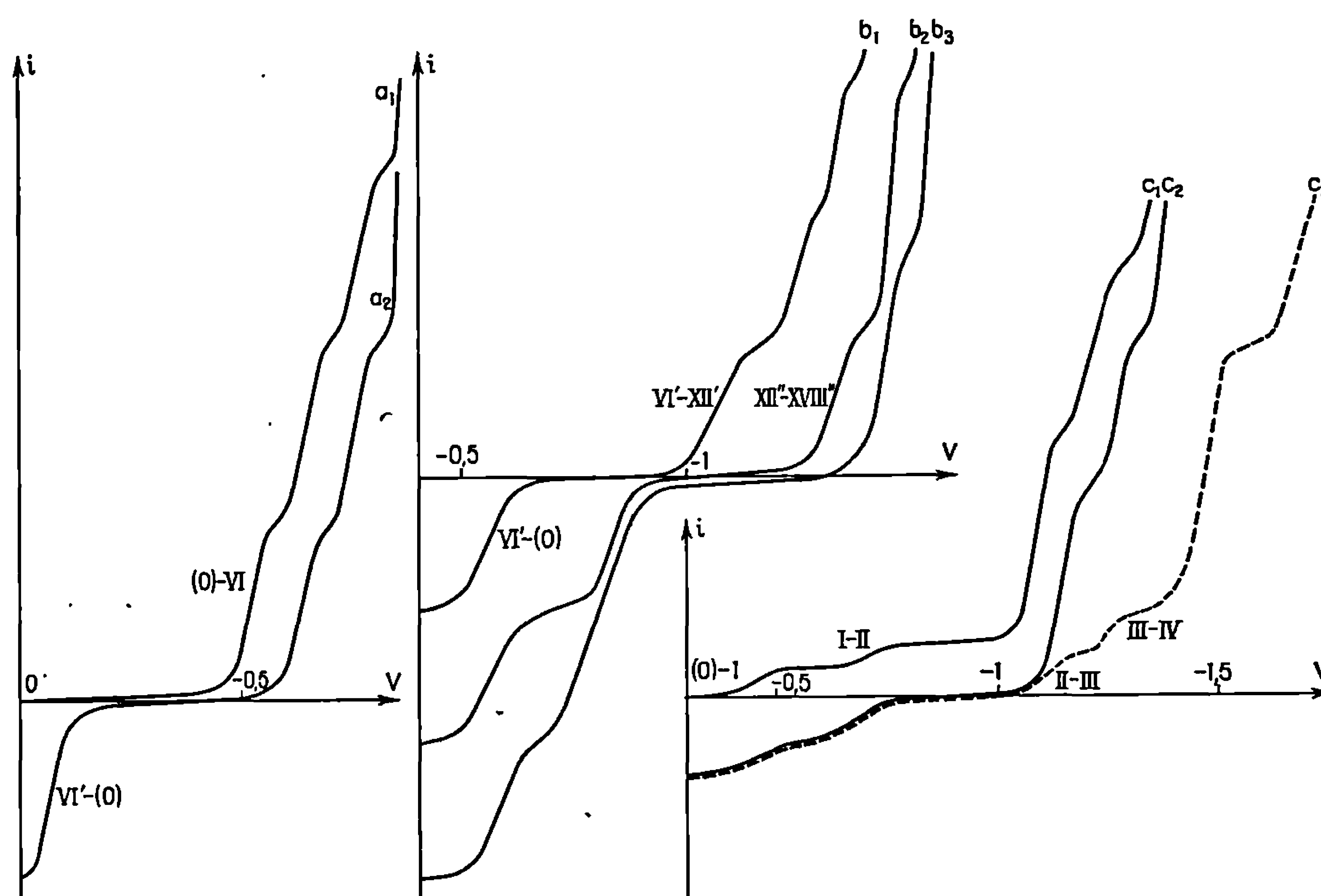


Fig. 1.

tique, a été précisée par Souchay [3]. L'ion 12-tungstoborate est stable à pH inférieur à 6,5; au-dessus, il se décompose en borate et tungstate [4].

P. Souchay a noté que les courbes polarographiques des deux isomères sont superposables [3]. Elles présentent les caractères suivants :

— en milieu HCl 0,5 M, le polarogramme se compose de trois vagues de 6 *e* chacune, notées (O)-VI, VI-XII et XII-XVIII, de $E_{1/2}$ respectifs — 0,52, — 0,64 et — 0,74 V (E. C. S.) (*fig.* 1 a_1);

— à partir de pH 2, deux vagues de 1 *e* se détachent successivement de la vague (O)-VI, cette dernière se rapprochant de la vague VI-XII. Ainsi à pH 6, le polarogramme présente deux vagues de 1 *e*, (O)-I et I-II de $E_{1/2}$ égaux à — 0,48 et — 0,70 V, suivies d'une vague de 10 *e* puis de vagues mal définies (*fig.* 1 c_1).

La réduction des deux isomères montre que les propriétés de leurs dérivés réduits sont identiques. Aucune mention relative aux isomères

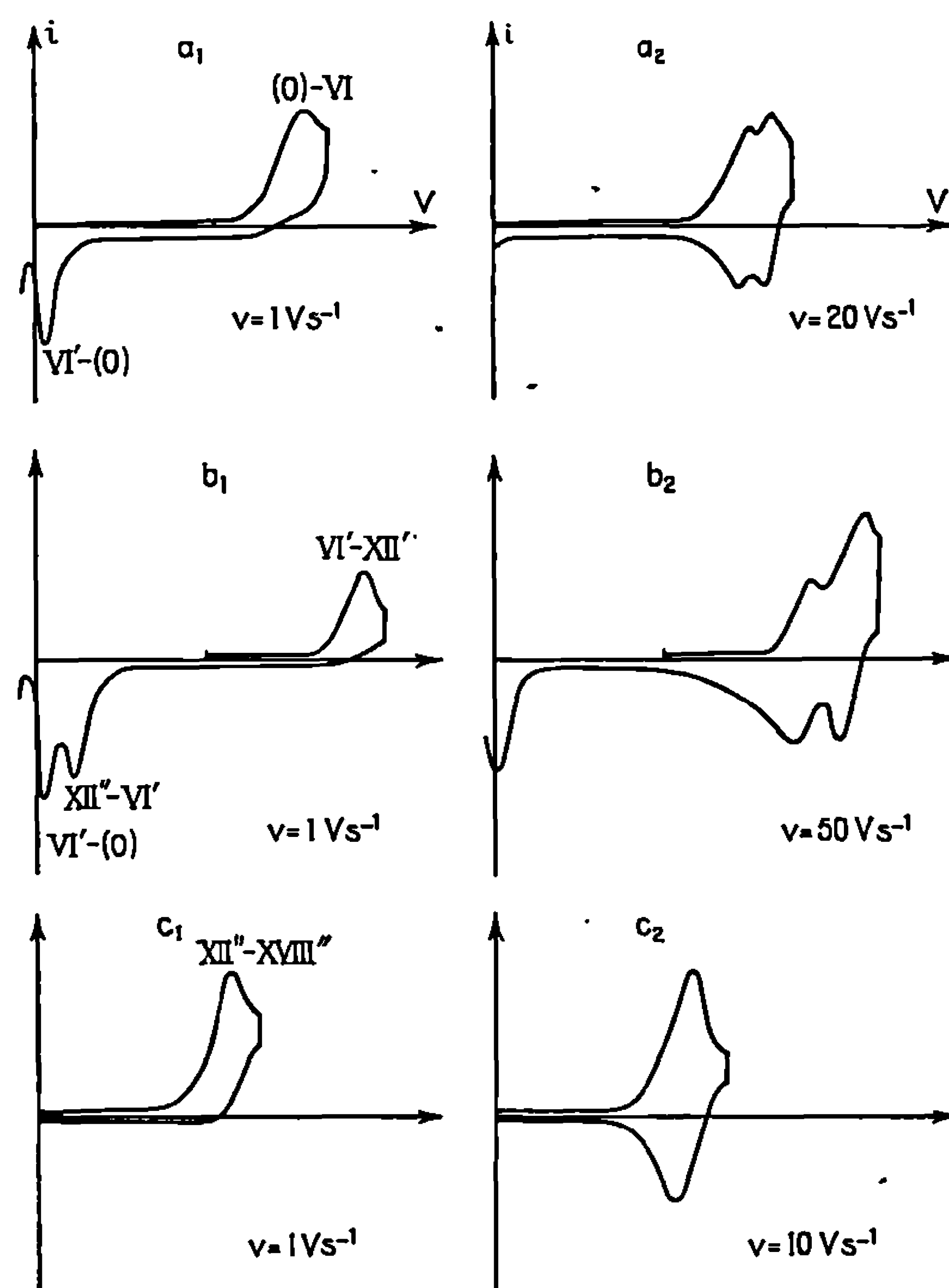


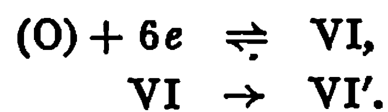
Fig. 2.

ne sera donc faite dans la suite. Le nombre d'électrons introduits dans l'hétéropolyanion sera noté *n*.

Composés réduits correspondant a $n = 6$, 12 et 18. — Les solutions de 12-tungstoborate sont réduites électrolytiquement dans HCl 0,5 M sur cathode de mercure à un potentiel de — 0,55 V; pour $n = 6$, la vague (O)-VI a disparu et une vague anodique de même hauteur, de $E_{1/2} = -$ 0,08 V, est apparue (*fig.* 1 a_2). Les autres vagues cathodiques ne sont apparemment pas modifiées.

Le polarogramme oscillographique de (O) est représenté sur la figure 2 *a* pour deux vitesses de balayage : si $v = 1$ V.s^{-1} (*fig.* 2 a_1), la région anodique présente uniquement la vague à — 0,08 V observée en polaro-

graphie classique; si $v = 20\ V.s^{-1}$ (*fig.* 2 a_2), la vague (O)-VI se dédouble en deux vagues successives très proches et la région anodique présente ces mêmes vagues aux mêmes potentiels respectivement. Par contre, la vague anodique à — 0,08 V n'apparaît pas. Ces résultats montrent, d'une part que la vague (O)-VI ne correspond pas à un phénomène unique, d'autre part que les deux vagues qui la composent sont réversibles. Cela implique que le composé VI primaire n'est pas stable et qu'il se transforme en donnant le composé de même degré de réduction obtenu par électrolyse. Ce dernier sera noté VI′ et la vague anodique qui le caractérise VI′-(O). Le mécanisme de l'électrolyse est alors le suivant : réduction électrochimique réversible de (O) en VI (au moins en deux étapes), puis transformation irréversible de VI en VI′ :



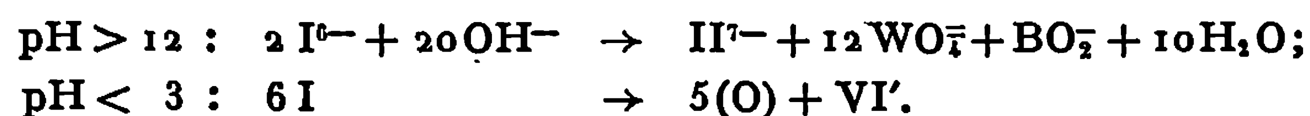
$$(O) + 6e \rightleftharpoons VI, \qquad VI \rightarrow VI'.$$

Le polarogramme de VI′ dans NaOH 2 M présente deux premières vagues cathodiques de 1 *e* et les composés réduits correspondants VII′ et VIII′ sont obtenus par réduction électrolytique à 0°C dans ce milieu.

Le polarogramme de VI′ à pH 8 (tampon tris-hydroxy-méthyl-amino-méthane) présente une première vague cathodique de 6 *e*, VI′-XII′ (*fig.* 1 b_1). Cette vague est étudiée par polarographie oscillographique (*fig.* 2 b_1 et 2 b_2) et, par un mécanisme analogue au précédent, l'électrolyse conduit directement à un composé réduit à $n = 12$, noté XII″. Le polarogramme de XII″ à pH 8 (*fig.* 1 b_2) présente une première vague cathodique de 6 *e*, XII″-XVIII″, également étudiée par polarographie oscillographique (*fig.* 2 c_1 et 2 c_2). L'électrolyse conduit directement à un composé réduit à $n = 18$, noté XVIII‴ (*fig.* 1 b_3), par un mécanisme analogue aux précédents. Les composés VI′, XII″ et XVIII‴ sont bruns.

Composés réduits correspondant a $n < 6$. — Le polarogramme de (O) à $2 < pH < 6{,}5$ présente deux vagues de 1 *e* (*fig.* 1 c_1), qui sont réversibles en polarographie oscillographique. La réduction électrolytique de (O) à $3 < pH < 6{,}5$ conduit à I stable entre pH 3 et 12 environ. La réduction de I à $6 < pH < 12$ conduit à II (*fig.* 1 c_2 à pH 6) stable entre pH 6 et 14 environ. A $pH > 12$, le polarogramme de II présente deux vagues cathodiques de 1 *e* (*fig.* 2 c_3) et la réduction conduit à III mais non à IV instable quelque soit le milieu et la température.

Les spectres de ces composés sont analogues à ceux des composés réduits correspondants du 12-tungstosilicate [(5), (6)]. En dehors des zones de pH de stabilité, ils subissent deux types de transformations : des décompositions basiques (pH plus élevé) et des dismutations acides (pH moins élevé). Par exemple pour le composé I,



$$pH > 12 : \quad 2\,I^{6-} + 20\,OH^- \rightarrow II^{7-} + 12\,WO_4^{2-} + BO_2^- + 10\,H_2O;$$
$$pH < 3 : \quad 6\,I \rightarrow 5(O) + VI'.$$

Ce comportement est analogue à celui des 12-tungstosilicates réduits [6]. La connaissance de ces transformations et des diagrammes $E_{1/2} = f(pH)$ relatifs à toutes les vagues polarographiques observées permet de prévoir les réductions électrolytiques et d'interpréter leur mécanisme.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) KLEIN, *Ann. Chim.*, (5), 28, 1883, p. 350.
(2) COPEAUX, *Ann. Chim.*, (8), 17, 1909, p. 217.
(3) SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (5), 18, 1951, p. 365.
(4) SOUCHAY, *Ann. Chim.*, (20), 96, 1945.
(5) SOUCHAY et HERVÉ, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2486.
(6) HERVÉ, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 413.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale des composés de la série* $x Mn_3O_4 + (1-x) Cu(FeCr)O_4$ *en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

La distorsion tétragonale apparaît dans ces ferro-manganites pour une valeur de la composition voisine de 57/96 : elle se traduit par une discontinuité dans la variation de la racine cubique du volume de la maille. Ces composés présentent d'autre part, dans un certain domaine de composition, une forte variation de maille entre 1030 et 1300°C, consécutive à une décomposition partielle, sans changement structural apparent.

Dans une Note précédente, nous avons montré que dans un très large domaine du diagramme ternaire $CuCr_2O_4$-$CuFe_2O_4$-Mn_3O_4, il existait une solution solide continue de structure cubique spinelle [1]. Une étude structurale plus précise des composés de la série $x Mn_3O_4 + (1-x) Cu(FeCr)O_4$ est entreprise en vue de déterminer la distribution cationique pour différentes valeurs de la composition et de la température. Les manganites sont obtenus par réaction des oxydes en phase solide à des températures comprises entre 830 et 1100°C. Après préparation, les mixtes ont été recuits à des températures variant de 300 à 1300°C et trempés rapidement à l'air.

Description du diagramme de phases (*fig.* 1) :

— $0 \leq x \leq 1/4$: composés cubiques jusqu'à 850°C. La phase hexagonale $CuCrO_2$ apparaît au-delà de cette température.

— $1/4 < x \leq 13/24$: produits cubiques dans tout le domaine de température étudié, mais avec une perte en CuO plus ou moins importante au-dessus de 1050°C.

— $13/24 < x < 2/3$: les mixtes sont biphasés (C + T).

— $2/3 < x < 1$: composés tétragonaux ($c/a > 1$) dans tout le domaine de température.

Du point de vue de la distribution, le domaine susceptible de présenter la plus forte variation est le voisinage immédiat de la zone biphasée, dont nous avons fait une étude beaucoup plus fine (*fig.* 2). Les recuits sont effectués à partir des produits préparés à 980°C.

Pour $x > 57/96$, la phase tétragonale T existe à des températures supérieures à celles de la phase cubique C. Cependant, si les transformations sont réversibles de 980 à 300°C, elles sont irréversibles de 1150 et 1300°C vers les températures inférieures.

Aussi, dans le même domaine de composition, les recuits ont-ils été effectués après un premier recuit à haute température (1150 ou 1300°C) (*fig.* 3). A 1300°C, tous les composés obtenus sont monophasés; le passage cubique-tétragonal a lieu pour une composition x_{CT} comprise entre 57/96 et 58/96. A basse température, il y a un léger recul de la composition : $x_{CT} = 53/96$. Les transformations sont réversibles dans tout le domaine de température :

elles ont été suivies par analyse thermique différentielle ([2]) pour $53/96 < x < 58/96$. Pour $57/96 < x < 60/96$, la stabilité de la phase quadratique à des températures supérieures à celles de la phase cubique est contraire à l'effet de l'agitation thermique et doit s'expliquer par un autre mécanisme. Bühl a signalé ce phénomène dans le cas du manganite de cuivre ([3]).

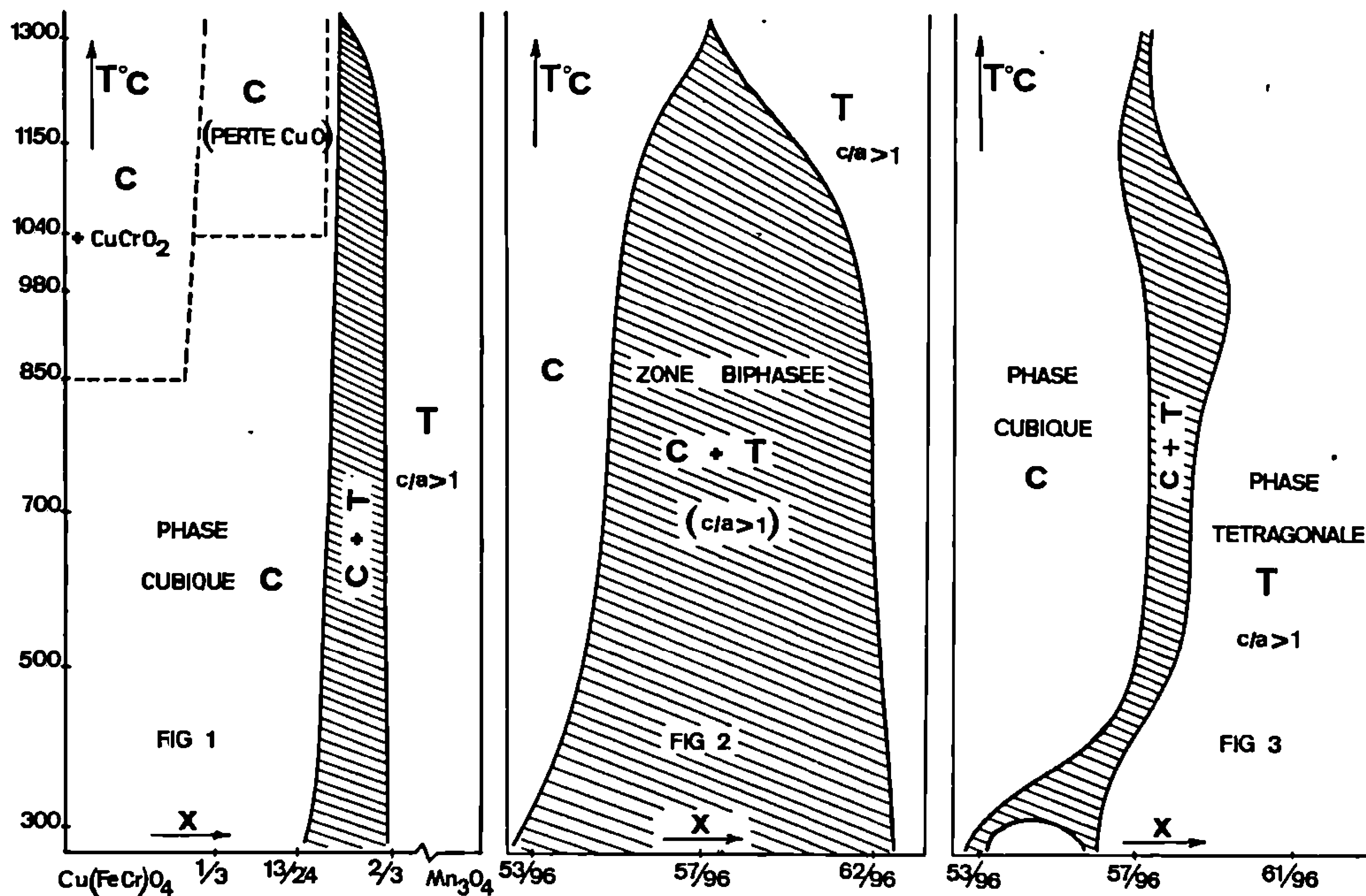


Fig. 1. — Diagramme de phases du système $x\text{Mn}_3\text{O}_4 + (1 - x)\,\text{Cu}(\text{FeCr})\text{O}_4$.
Fig. 2. — Zone biphasée : composés recuits après trempe de 980°C.
Fig. 3. — Zone biphasée : composés recuits après trempe de haute température.

Variation des paramètres avec la composition et la température. — 1° *Variation avec la composition à* 980°C (*fig.* 4). — Dans les domaines monophasés, cubique et tétragonal, les paramètres *a* et *c* varient linéairement avec la composition. Cependant, au voisinage et à l'intérieur de la zone biphasée, a_{CUB}, c_{TET} et $c/a - 1$ varient de façon appréciable.

Ce changement brusque dans la région de la transition cubique-tétragonal est caractéristique d'une transformation du premier ordre. La discontinuité de la courbe $V^{1/3}$ en fonction de la composition a été observée par plusieurs auteurs [([4]), ([5])]. Ce résultat paraît devoir s'accorder avec l'hypothèse de Goodenough ([6]) suivant laquelle, dans la région cubique, la déformation de chaque octaèdre est inhibée par l'énergie de cohésion du réseau. Pour la composition critique, l'allongement des octaèdres suivant l'axe *c* devient coopératif, l'emporte sur la cohésion imposée par le réseau cubique et provoque la distorsion tétragonale; d'où une expansion appréciable du réseau et l'inflexion dans la variation de $V^{1/3}$.

2° *Variation avec la température.* — La variation brusque de la maille aux environs de 1040°C a déjà été étudiée dans le cas particulier du mixte $Cu_{2/3}Fe_{2/3}Cr_{2/3}MnO_4$ ($x = 1/3$) (7). Due à une décomposition partielle du composé (perte de cuivre sans altération de la structure), elle présente moins d'ampleur pour $x = 1/2$ et paraît inexistante pour $x \geq 27/48$.

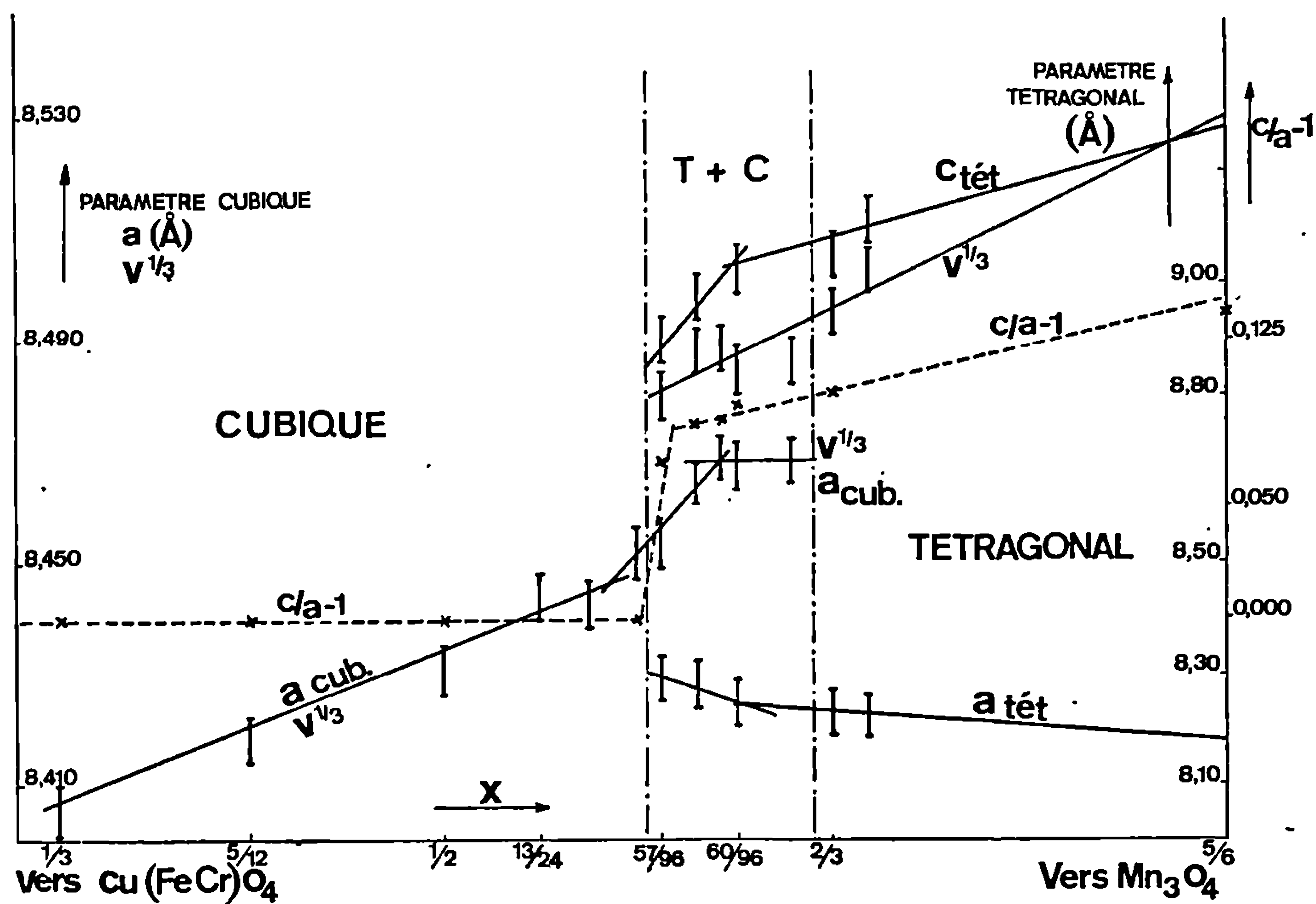


Fig. 4. — Variation du paramètre avec la composition à 980°C.

La connaissance des limites des domaines monophasés dans le système $xMn_3O_4 + (1 - x) Cu(FeCr) O_4$ et la variation des paramètres avec la composition et la température, permettent de choisir pour les études de distribution des cations, les composés pour lesquels la répartition est susceptible d'apporter des éléments importants pour la compréhension des phénomènes structuraux, travail qui fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) N. Baffier et M. Huber, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1802.
(2) Mazières, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 602.
(3) R. Buhl, *J. Phys. Chem.*, 30, 1969, p. 805.
(4) Wickham et Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1958, p. 351.
(5) Kshirsagar et Biswas, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 1493.
(6) Goodenough et Loeb, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 391.
(7) N. Baffier et M. Huber, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1956.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la condensation des phosphites monométalliques alcalins* MH_2PO_3 (M = Li, Na, K, Cs, NH_4). Note (*) de MM. **Bernard Barnoyer** et **Gérard Brun**, présentée par M. Georges Champetier.

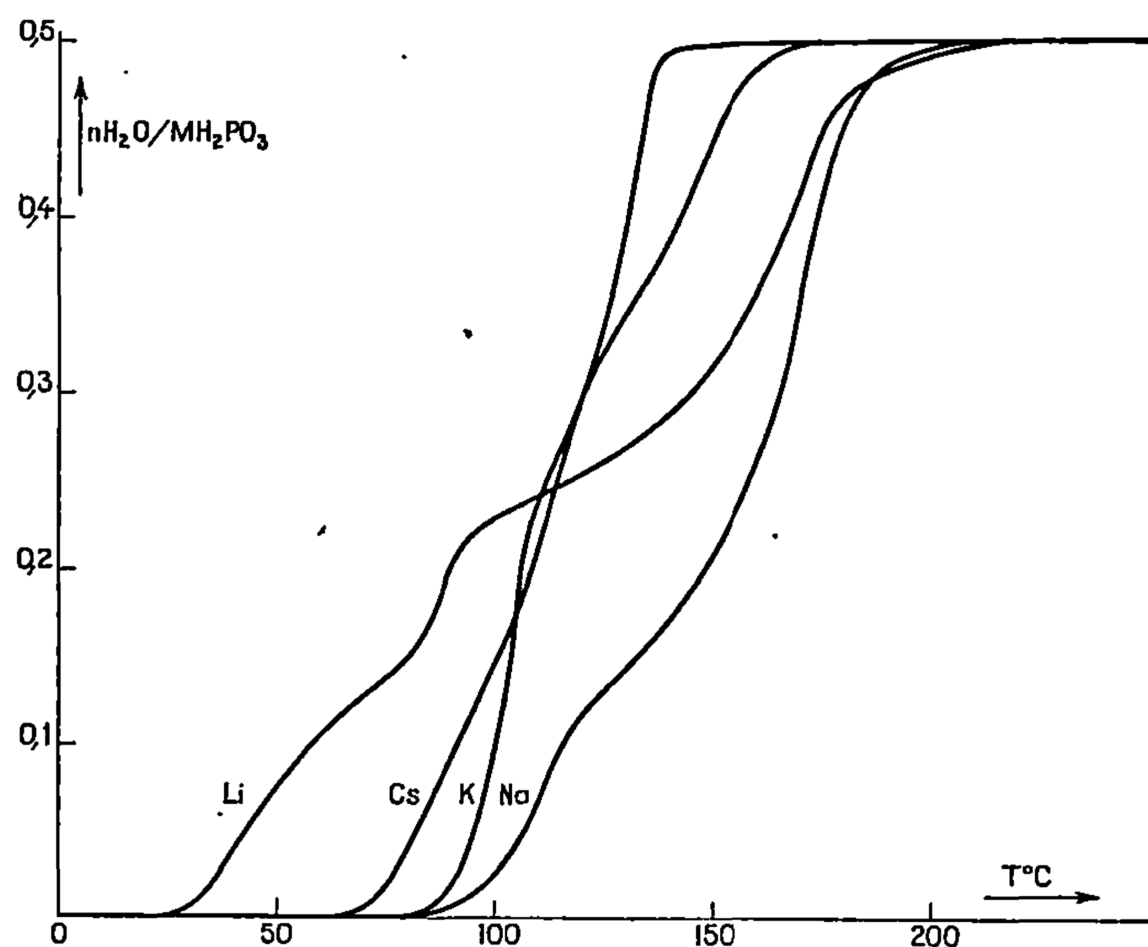
Les conditions de préparation des pyrophosphites alcalins $M_2H_2P_2O_5$ (M = Li, Na, K, Cs, NH_4) sont définies et les étapes ultérieures de décomposition thermique des phosphites étudiées.

Les pyrophosphites alcalins se forment par condensation des phosphites acides avec départ d'eau ([1]) suivant la réaction



(I) $$2\,MH_2PO_3 \rightarrow M_2H_2P_2O_5 + H_2O\uparrow.$$

L'expérience a montré que selon le sel étudié cette réaction devait être conduite avec précautions de façon à éviter une réaction concurrente de



dégradation du pyrophosphite. Une étude thermogravimétrique nous a d'abord permis de déterminer les différents domaines d'existence du phosphite et de formation du pyrophosphite. Nous avons ensuite établi les meilleures conditions de préparation de chacun des pyrophosphites étudiés.

La figure schématise les courbes thermogravimétriques obtenues avec une vitesse de chauffe de 5°C/h (2°C/h pour le sel de césium CsH_2PO_3), les échantillons étant maintenus sous vide secondaire entretenu. Pour tous les sels la réaction se situe dans un domaine de température très voisin. Les sels de sodium, potassium, césium ont leur température de

TABLEAU.

$Li_2H_2P_2O_5$:

9,56 (45)	9,67 (20)	10,12 (65)	10,58 (35)	11,80 (90)
12,09 (100)	13,30 (35)	15,87 (30)	16,05 (15)	16,86 (15)
17,76 (10)	17,95 (5)	20,68 (5)	21,57 (5)	21,95 (10)
22,30 (10)	26,68 (10)	28,30 (5)		

$Na_2H_2P_2O_5$:

6,14 (5)	7,77 (5)	9,55 (20)	10,38 (60)	11,66 (35)
12,33 (100)	12,67 (10)	13,39 (55)	14,10 (80)	15,25 (30)
15,46 (50)	15,74 (100)	15,82 (70)	16,05 (10)	16,69 (10)
17,29 (10)	17,57 (10)	18,68 (5)	18,86 (5)	20,47 (20)
20,74 (8)	20,96 (5)	22,30 (10)	22,52 (10)	23,44 (5)
23,87 (5)	25,97 (10)	26,46 (8)	26,79 (15)	27,18 (15)
28,28 (5)	29,91 (10)	30,83 (5)	31,47 (5)	33,08 (10)

$K_2H_2P_2O_5$:

6,07 (5)	7,11 (10)	8,26 (5)	9,30 (5)	10,28 (5)
11,80 (10)	12,16 (90)	12,85 (25)	13,12 (5)	13,28 (5)
13,44 (10)	13,66 (5)	14,24 (100)	14,66 (5)	15,30 (2)
16,44 (5)	16,75 (7)	17,08 (2)	18,40 (7)	18,89 (5)
19,10 (5)	19,50 (40)	19,93 (5)	20,40 (5)	20,80 (25)
20,98 (40)	21,16 (20)	21,46 (5)	23,44 (5)	24,20 (30)
25,05 (8)	25,20 (8)	25,45 (10)	25,95 (3)	26,48 (3)
27,11 (3)	27,39 (8)			

$Cs_2H_2P_2O_5$:

6,25 (5)	8,21 (5)	10,45 (10)	11,49 (5)	11,88 (100)
12,28 (90)	12,85 (10)	12,96 (15)	13,18 (55)	13,53 (60)
13,84 (30)	14,49 (50)	14,58 (30)	15,98 (5)	16,12 (10)
16,54 (12)	16,65 (8)	17,37 (50)	17,64 (10)	17,88 (40)
18,93 (15)	19,27 (5)	19,50 (10)	19,74 (5)	19,97 (5)
20,11 (5)	20,63 (5)	21,13 (8)	21,27 (20)	21,55 (18)
21,67 (15)	22,00 (10)	23,08 (18)	23,69 (15)	24,11 (25)
24,41 (25)	24,60 (5)	24,80 (5)	25,21 (22)	25,40 (20)
25,63 (5)	26,17 (5)	26,42 (5)	26,58 (5)	27,47 (5)
27,74 (5)	28,20 (5)	28,25 (10)	29,12 (5)	29,34 (5)
29,53 (5)	30,01 (5)	30,23 (5)	31,04 (5)	31,33 (5)
31,58 (5)	31,97 (8)	32,15 (5)	33,41 (8)	35,02 (5)
35,21 (5)	35,42 (8)	35,78 (5)	36,02 (5)	36,21 (5)

$(NH_4)_2H_2P_2O_5$:

6,23 (5)	7,36 (50)	8,16 (22)	9,67 (5)	9,71 (22)
9,82 (18)	10,37 (5)	10,49 (5)	11,45 (10)	11,58 (7)
11,94 (8)	12,26 (60)	12,40 (35)	12,49 (70)	12,81 (80)
13,17 (15)	13,24 (20)	13,45 (15)	13,67 (10)	13,74 (15)
14,27 (5)	14,41 (5)	14,78 (100)	15,45 (25)	15,97 (5)
16,09 (18)	16,75 (8)	16,83 (5)	17,05 (5)	17,25 (5)
17,45 (5)	17,53 (7)	18,02 (5)	18,30 (5)	18,98 (10)
19,27 (20)	19,42 (10)	20,74 (8)	21,31 (8)	21,56 (7)
21,89 (15)	21,83 (6)	23,12 (5)	23,28 (5)	23,83 (5)
24,35 (7)	24,73 (7)	25,01 (15)	25,43 (5)	25,81 (8)
26,20 (5)	26,68 (5)	28,04 (5)	28,29 (5)	28,62 (5)
28,89 (5)	29,96 (5)	30,08 (7)	30,52 (5)	32,20 (7)
33,56 (5)	34,43 (5)	35,17 (5)	35,80 (5)	36,21 (7)
36,80 (5)				

début et de fin de réaction d'autant plus basses que le cation est plus gros : la condensation a lieu entre 90 et 205°C pour le phosphite de sodium NaH_2PO_3, entre 80 et 170°C pour le phosphite de potassium KH_2PO_3 et entre 70 et 145°C pour le phosphite de césium CsH_2PO_3. On constate que l'écart de température entre le début et la fin de la réaction est de plus en plus faible. Le phosphite de lithium LiH_2PO_3 a un comportement assez particulier : la perte de poids qui débute vers 30°C subit un net ralentissement autour de 100°C alors que la réaction n'est qu'à moitié accomplie. Elle n'est terminée qu'au-dessus de 220°. Un échantillon du composé prélevé à la demi-réaction révèle la présence des seuls phosphite et pyrophosphite. Or il n'y a pas formation de composé réticulaire intermédiaire ortho-pyro comme dans le cas des phosphates acides ([2]). Au-delà des températures de fin de réaction, les pyrophosphites sont peu stables et perdent lentement du poids. Une étude portant sur le pyrophosphite de potassium $K_2H_2P_2O_5$ nous permet de préciser que la condensation se fait lors d'une première étape avec formation de polyphosphate $(KPO_3)_n$ et dégagement de phosphine PH_3. La température augmentant, il y a formation de phosphures de potassium mal définis et partiellement volatils. Dans les résidus solides de transformations on retrouve un excès de polyphosphate et des phosphures colorés comme l'avait déjà noté Ebel ([3]).

Afin d'éviter un début de décomposition, il est préférable de mener la préparation des différents pyrophosphites de la façon suivante : l'échantillon étant maintenu sous vide, la réaction de condensation est provoquée par étapes successives de 48 h à des températures progressivement croissantes; à chaque étape on contrôle la perte de poids jusqu'à ce que celle-ci corresponde à la perte de poids théorique de la réaction (I). On considère que le produit est de pureté convenable lorsque la perte de poids cesse après plusieurs jours de maintien à une température constante bien déterminée pour chaque sel, sous vide secondaire entretenu. Cette méthode est la seule qui permette de préparer le pyrophosphite d'ammonium. Nous donnons ci-contre les tableaux rassemblant les angles de Bragg et intensités des raies de diffraction des différents pyrophosphites préparés dans cette étude.

(*) Séance du 11 mai 1970.

([1]) GRANT, PAYNE et SKLEDAR, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 2013.
([2]) G. BRUN, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 839.
([3]) EBEL, BUSH, et HERTZOG, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1958, p. 203.

(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des complexes des dithioesters β-cétoniques. Comportement particulier d'un composé moléculaire du cobalt* II. Note (*) de MM. **Gérard Dorange**, **Jacques Lucas** et **Jacques-E. Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation et la caractérisation d'un complexe à haut spin du cobalt II, le bis[méthylthio-3 thiono-3(thiényl-2)-1 propène-1 olo-1] cobalt II, sont décrites. Les mesures des susceptibilités magnétiques en accord avec l'étude des transitions électroniques, incitent à proposer un entourage pseudotétraédrique de préférence à un entourage plan ou pseudo-octaédrique. Sur ces bases, le champ du coordinat est supérieur à celui du coordinat « isosélénocyanato ».

Par départ de l'hydrogène labile des dithioesters β-cétoniques, $RCOCH_2CSSCH_3$, nous avons montré qu'il y a formation de coordinats négatifs AB ([1]). Lorsque R est un substituant méthyle, phényle, méthyl-4 phényle, méthoxy-4 phényle, chloro-4 phényle, chloro-5 thiényl-2, bromo-5 thiényl-2, des composés bruns noirs $Co(AB)_3$, résultant de l'action du nitrate de cobalt II hexahydraté, sur les dithioesters β-cétoniques, dissous dans l'alcool absolu, sont préparés ([2]). La réaction s'accompagne d'un phénomène d'oxydoréduction et les cristaux des complexes pseudo-octaédriques recristallisés dans le xylène sont diamagnétiques. Cependant, dans le cas où R est un substituant thiényle, aucune réaction d'oxydoréduction n'est observée, le complexe obtenu, de coloration rouge intense, se comporte de façon différente.

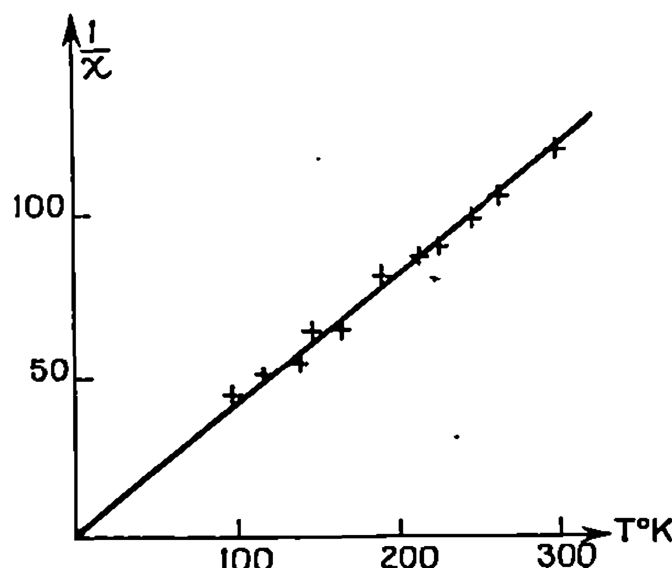
En accord avec les analyses centésimales, sa formule est du type $Co(AB)_2$, mais à la différence des complexes du nickel II, diamagnétiques et plans ([1]), le bis[méthylthio-3 thiono-3(thiényl-2)-1 propène-1 olo-1] cobalt II, (F 270°C), est paramagnétique et les distances interréticulaires des clichés de diffraction X montrent que les cristaux ne sont pas semblables.

L'existence d'un pseudocycle minéral est prouvée par l'abaissement de l'ordre de la liaison carbonyle (1662 cm^{-1} dans la molécule organique et 1445 cm^{-1} dans le complexe) et par le déplacement de la fréquence de la liaisons C=C (1557 cm^{-1} dans la molécule organique, 1535-1525 cm^{-1} dans le complexe). On constate également la disparition du massif attribué aux vibrations O—H de la forme énolique.

Les mesures conductimétriques à 20°C dans le nitrobenzène, sont caractéristiques d'un complexe moléculaire ($\Lambda = 0{,}25\ \Omega^{-1}\ mole^{-1}.cm^2$, pour une concentration 10^{-3} M). Contrairement aux complexes des β-dicétones, le composé semble être monomère. Une étude cryoscopique dans le camphre ($M_{cal} = 489$, $M_{exp} = 460$) permet d'éliminer la formation d'un polymère.

Une formule polymère compatible avec un entourage octaédrique du métal, n'est pas en accord avec les mesures effectuées sur le solide, en étudiant, soit les propriétés magnétiques soit les transitions électroniques.

La susceptibilité magnétique mesurée entre 100 et 300°K, suit la loi de Curie-Weiss (tableau I, *fig.*). Le moment magnétique est de 4,35 μ_B, ce qui correspond à l'existence de trois électrons célibataires. Avec les com-



Droite de Curie-Weiss entre 100 et 300°K.

plexes du cobalt II, on n'observe généralement pas de blocage du moment orbital et au lieu de trouver des valeurs proches de 3,89 μ_B, on observe des valeurs de 4,4 à 4,8 μ_B pour les complexes tétraédriques, tandis que pour les complexes octaédriques où la contribution orbitale est plus importante, les valeurs varient de 4,7 à 5,2 μ_B ([3]).

TABLEAU I.

Susceptibilités magnétiques entre 100 *et* 300°K.

T(°K).	χ.	μ_B.	T(°K).	χ.	μ_B.
98	22 377	4,20	206	11 492	4,56
114	19 134	4,17	216	11 010	4,41
131	18 078	4,34	238	10 045	4,39
142	15 517	4,26	252	9 413	4,37
169	14 261	4,41	296	8 058	4,38
189	12 474	4,35			

Nos résultats sont comparables à ceux des complexes tétraédriques, mais la question de savoir si ce composé peut être plan comme ceux du nickel se pose. Si nous comparons nos résultats avec ceux des complexes plans connus et dont la structure a été vérifiée par diffraction X, nous constatons que ces derniers ont un moment magnétique de l'ordre de 2,3 μ_B ([4]), c'est-à-dire qu'ils sont à bas spin, puisqu'ils ne possèdent qu'un

électron célibataire, avec une forte contribution orbitale. F. A. Cotton et G. Wilkinson ([5]) précisent que l'existence de composés plans à haut spin a parfois été proposée mais que ces résultats n'étaient pas corrects.

En l'absence de transfert de charge, on observe habituellement une coloration bleue des composés tétraédriques du cobalt II, tandis que les complexes plans sont généralement rouges. La couleur du chélate laisserait supposer l'existence d'un plan. Cependant, ce critère empirique n'est pas une preuve suffisante et les transitions électroniques vont nous permettre

TABLEAU II

Spectres électroniques entre 5 000 *et* 37 000 cm^{-1}.

Spectre de réflectance à l'état solide...	7200	9545	16000	20240	23980	28170	–	–
Solution saturée dans le chloroforme...	7330	9800	15920	24040	25770	27770	31250	34480
Solution 10^{-3} M à 10^{-5} M dans le sulfure de carbone	7100 (85)	9430 (55)	15750 (195)	23700 (15680)	25320 (20840)	26320 (16800)	–	–

Les valeurs entre parenthèses désignent les coefficients d'extinction molaire.

de proposer un entourage en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique.

L'enregistrement des spectres électroniques entre 5 000 et 37 000 cm^{-1}, dans différentes solutions et à l'état solide, met en évidence huit bandes notées dans le tableau II. La comparaison avec le spectre en solution du dithioacétylacétonate de cobalt II ([6]), dont la structure plane a été prouvée à l'état solide ([7]) et qui possède un moment magnétique de 2,3 μ_B, montre une grande analogie dans la position des bandes. Étant données les intensités cinq de ces bandes sont dues à des transferts de charges, les trois autres sont attribuables à des transitions $d \leftarrow d$. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire sont très différentes de celles du dithioacétylacétonate de cobalt II pour lequel les deux bandes à 6 750 et 10 870 cm^{-1} ont un coefficient d'extinction de l'ordre de 20 à 30 et celle à 17 500 cm^{-1} est due à un transfert de charge. En prenant pour la transition ν_2, le doublet situé entre 7 100 et 9 800 cm^{-1} et pour ν_3, l'épaulement situé vers 16 000 cm^{-1}, l'utilisation des relations de Y. Tanabe et S. Sugano ([8]) pour les complexes tétraédriques, nous donne pour le module du champ du coordinat une valeur voisine de 4 960 cm^{-1} et pour la constante de Racah une valeur de 630 cm^{-1}. S'il en est ainsi, la valeur $10 D_q$ obtenue permet de

classer le coordinat avant l'ion isochalcogénocyanate dans la série spectrochimique [9].

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) G. DORANGE, R. KERGOAT et J. E. GUERCHAIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1969, p. 3835.
(2) G. DORANGE, *Thèse 3e cycle (Chimie structurale)*, Brest, 1970.
(3) R. L. CARLIN, *Transition metal chemistry*, 2e éd., I, M. Dekker, New York, 1965, p. 28.
(4) A. B. LEVER, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1968, p. 328.
(5) F. A. COTTON et G. WILKINSON, *Advanced inorganic chemistry*, 2e éd., W. Cloves, Londres, 1966, p. 873.
(6) R. L. MARTIN et I. M. STEWART, *Nature*, 210, 1966, p. 522.
(7) R. BECKETT et B. F. HOSKINS, *Chem. Comm.*, 19, 1967, p. 909.
(8) Y. TANABE et S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Jap.*, 9, 1954, p. 753.
(9) F. A. COTTON, M. GOODGAME, D. M. L. GOODGAME et T. E. HAAS, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 565.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
avenue Le Gorgeu, 29 N-*Brest,*
Finistère
et *Laboratoire de Chimie minérale D,*
Faculté des Sciences,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation et les propriétés des halogénures basiques de cadmium* $Cd_2(OH)_3X (X = Cl, Br, I)$ [1]. Note de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Daniel Groult**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la formation des halogénures basiques de cadmium, en solution aqueuse, a fait apparaître les composés $Cd_2(OH)_3X$ (X = Cl, Br, I). Deux variétés du trihydroxychlorure ont été décelées. L'analyse, par spectrographie X et infrarouge, a fait ressortir des relations d'isomorphisme entre les halogénures $Cd_2(OH)_3Cl$-β, $Cd_2(OH)_3Br$, $Cd_2(OH)_3I$ et l'atacamite $Cu_2(OH)_3Cl$-δ. La thermolyse des divers sels a été étudiée comparativement.

Nous nous sommes proposé de définir les sels de formule $Cd_2(OH)_3X$ (X = Cl, Br, I) dont la structure pourrait se rattacher à celle de l'atacamite.

Un bromure et un iodure de ce type ont été préparés [2] en ajoutant de l'oxyde de cadmium aux solutions diluées d'halogénures neutres. En suivant cette méthode, nous avons obtenu un trihydroxychlorure de réseau cristallin différent auquel nous avons attribué la notation α.

Cette forme se retrouve par hydrolyse de Cd(OH)Cl conformément à la réaction générale $3Cd(OH)X \rightarrow Cd_2(OH)_3X + CdX_{2(aq)}$ (X = Cl, Br, I), réalisée en maintenant à l'ébulition 1 g d'hydroxyhalogénure dans 1 l d'eau

La variété $Cd_2(OH)_3Cl$-β, de type atacamite, a pu être préparée par remplacement de l'iode du sel $Cd_2(OH)_3I$ par le chlore suivant l'équation $2[Cd_2(OH)_3I] + CdX_{2(aq)} \rightarrow 2[Cd_2(OH)_3X] + CdI_{2(aq)}$ (X = Cl, Br). Ces substitutions isomorphiques se produisent à l'ébullition, en milieu dilué; toutefois celle du chlore au brome n'a pas lieu.

Les trihydroxyhalogénures sont susceptibles d'être isolés par filtration, lavage à l'alcool, dessiccation à poids constant à 50°C. Leur composition, déterminée directement ou par la méthode des restes, est donnée tableau I, ainsi que leurs zones de formation.

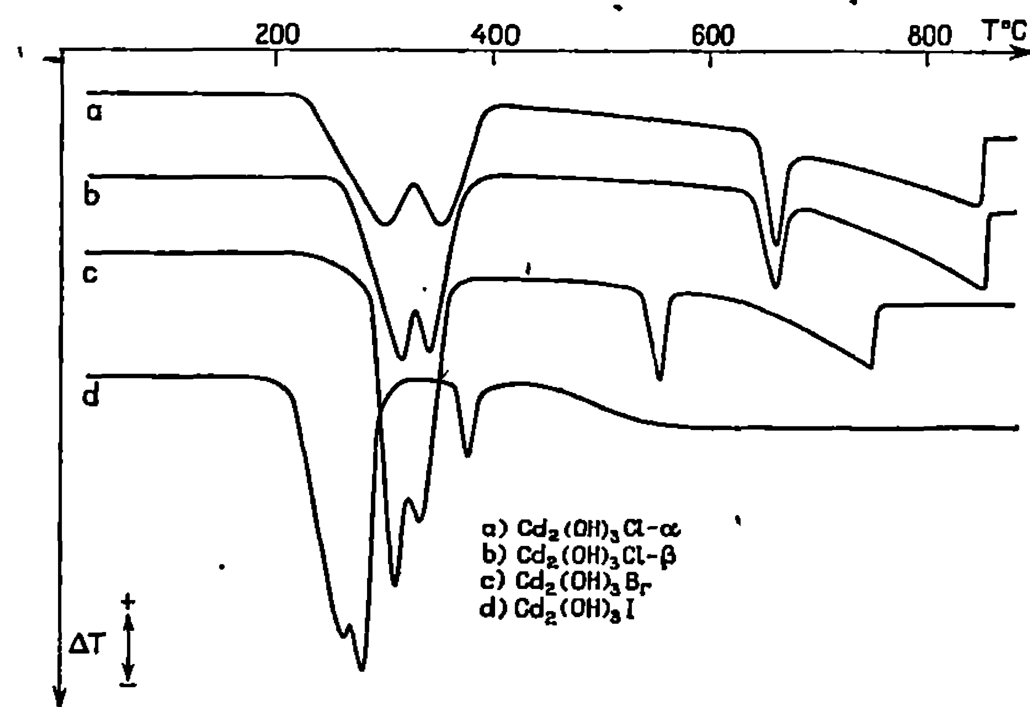
TABLEAU I.

				Solides lavés.		Méthode des restes.	
	t (°C).	Durée des essais.	CdX_2 (10^{-3}.mole.l^{-1}).	X/Cd.	H_2O/Cd.	X/Cd.	H_2O/Cd.
$Cd_2(OH)_3Cl$-β...	100	5 j	2,5 à 35	0,507	0,799		
$Cd_2(OH)_3Cl$-α...	25	15 j	1 à 3	0,507	0,852		
	100	5 j	1 à 5	0,502	0,848	0,495	0,764
	200	5 h	1 à 6	0,497	0,816		
$Cd_2(OH)_3Br$.....	25	15 à 30 j	2 à 25	0,503	0,735		
	100	5 à 15 j	2 à 55	0,501	0,720	0,498	0,760
	200	5 à 10 h	2 à 75	0,500	0,732		
$Cd_2(OH)_3I$......	25	15 à 30 j	5 à 45	0,497	0,804		
	100	5 à 15 j	5 à 100	0,499	0,779	0,500	0,764
	200	5 à 10 h	5 à 125	0,500	0,762		
$Cd_2(OH)_3X$.....	Théorique			0,500	0,750	0,500	0,750

Ces zones croissent en fonction de la température et se déplacent vers des concentrations plus élevées du chlorure à l'iodure.

La thermolyse des composés $Cd_2(OH)_3X$ a été étudiée à température ascendante à la vitesse de 300°C/h, par analyses thermogravimétrique (A.T.G.), thermodifférentielle (A.T.D.) et par examens aux rayons X des prélèvements effectués à diverses températures.

La décomposition des quatre sels est endothermique. Elle débute par la formation de l'hydroxyhalogénure Cd(OH)X conformément à la réaction $Cd_2(OH)_3X \rightarrow Cd(OH)X + CdO + H_2O$ (X = Cl, Br, I), ce qui se traduit en A.T.D. par les pics non complètement résolus culminant à 295, 315, 310 et 255°C.



La deuxième étape de la déshydratation, marquée par les pics situés à 345, 345, 330 et 275°C, se poursuit suivant $2[Cd(OH)X] \rightarrow CdX_2 + CdO + H_2O$ (X = Cl, Br, I).

Dans le cas des trihydroxychlorures, l'halogénure neutre n'apparaît pas sur les radiogrammes, il se forme le dioxysel $Cd_3O_2Cl_2$ [3] :



$$2[Cd(OH)Cl] + CdO \rightarrow Cd_3O_2Cl_2 + H_2O$$

ce qui pourrait s'expliquer par les deux réactions simultanées :



$$4[Cd(OH)Cl] \rightarrow Cd_3O_2Cl_2 + CdCl_2 + 2H_2O \quad \text{et} \quad CdCl_2 + 2CdO \rightarrow Cd_3O_2Cl_2.$$

Après déshydratation totale, l'oxyde toujours présent étant inerte, la thermolyse devient analogue à celles des halogénures neutres dans le cas du bromure [3] et de l'iodure [4]. En ce qui concerne le chlorure, elle est caractérisée par la décomposition du dioxysel à 660°C en oxyde et chlorure neutre qui se volatilise.

Les pertes de masse observées par A.T.G. sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées d'après les réactions de déshydratation et de décomposition totales.

La stabilité thermique des sels $Cd_2(OH)_3X$ croît donc de l'iodure au bromure et au chlorure, la variété α étant moins stable que la forme β.

Les distances réticulaires de ces divers composés (2), (3) ont été indexées dans le système orthorhombique. Les constantes cristallographiques et les densités sont les suivantes :

	a(Å).	b(Å).	c(Å).	Groupe spatial.	Z.	Densités calculée.	Densités Observée.
$Cd_2(OH)_3Cl$-α	3,539	11,182	5,615	Pmnb	2	4,652	4,60 ± 0,02
$Cd_2(OH)_3Cl$-β	6,800	9,908	7,423	Pnam	4	4,135	4,13 »
$Cd_2(OH)_3Br$	6,860	10,049	7,515	Pnam	4	4,560	4,54 »
$Cd_2(OH)_3I$	6,995	10,248	7,710	Pnam	4	4,839	4,80 ± 0,05

La variété α ([5]) diffère des trois autres halogénures par son groupe spatial, elle ne comporte que deux motifs $Cd_2(OH)_3Cl$ par maille.

L'étude par spectrographie infrarouge effectuée pour les nombres d'onde variant de 200 à 4 000 cm^{-1} fait aussi apparaître une grande analogie entre les sels basiques $Cd_2(OH)_3Cl$-β, $Cd_2(OH)_3Br$ et $Cd_2(OH)_3I$. La position et l'intensité des bandes d'absorption observées sont précisées tableau II.

TABLEAU II.

	ν(OH) (cm^{-1}).	δ(OH) (cm^{-1}).	ν(Cd—O) (cm^{-1}).	r_{OH}(Å).	Cd—OH(Å).
$Cd_2(OH)_3Cl$-α	3 540 (F)	875 (m)	440 (f)	1,26	2,23
	3 500 (F)	820 (f)	410 (f)	1,31	2,28
	3 470 (F)	730 (F)	335 (F)	1,37	2,34
	–	615 (F)	300 } (F)	1,45	2,42
	–	–	280 } (F)		
$Cd_2(OH)_3Cl$-β	3 560 (F)	740 (F)	370 (m)	1,32	2,29
	–	645 (F)	320 (F)	1,41	2,38
	–	600 (m)	270 (m)	1,45	2,42
$Cd_2(OH)_3Br$	3 550 (F)	735 (F)	370 (m)	1,33	2,30
	–	640 (F)	320 (F)	1,42	2,39
	–	605 (m)	270 (m)	1,45	2,42
$Cd_2(OH)_3I$	3 540 (F)	745 (F)	365 (m)	1,33	2,30
	–	620 (F)	310 (F)	1,44	2,41
	–	600 (m)	270 (m)	1,46	2,43

F : Fort, m : moyen; f : faible.

Les bandes situées dans l'intervalle 3 450-3 600 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations de valence ν(OH) et celles du domaine 600-900 cm^{-1} aux vibrations de déformation δ(OH). En effet, dans le cas de l'iodure, ces bandes sont déplacées par deutériation, à 2610, 540, 465 et 445 cm^{-1}, les rapports des fréquences étant respectivement égaux à 1,35, 1,38, 1,33 et 1,35.

Étant donné l'isomorphisme entre les hydroxyhalogénures $Cd_2(OH)_3X$ et l'atacamite dont la structure a été établie par Wells ([6]), le fait qu'une seule bande de valence ν(OH) corresponde à trois bandes de déformation peut s'expliquer par l'existence de trois distances Cd—OH dans le réseau, les liaisons hydrogène des groupements OH étant de même longueur.

En appliquant la relation de Hartert et Glemser [7] et en adoptant pour le cadmium un rayon ionique de 0,97 Å, nous avons calculé les distances Cd—OH (tableau II) pour lesquelles on peut admettre les valeurs approximatives 2,30, 2,39 et 2,42 Å.

Les bandes de vibration pointées dans l'intervalle 400-250 cm^{-1} ne sont déplacées ni par deutériation ni par substitution de l'halogène. Elles ont par suite été attribuées aux vibrations de valence engageant l'atome métallique.

Le spectre infrarouge de la variété α se distingue de celui de la forme β par une multiplication des bandes de valence ν(OH) et un relèvement des bandes de déformation δ(OH) vers de plus hautes fréquences, impliquant la présence de liaisons par pont hydrogène OH...O entre l'hydrogène d'un groupe OH et un autre oxygène.

Nous avons donc pu établir l'existence des halogénures basiques $Cd_2(OH)_3X$ (X = Cl, Br, I) isotypes de l'atacamite et des chlorures correspondants de magnésium, nickel et manganèse. Les trois sels de cadmium ont des propriétés analogues, toutefois le chlorure se distingue des autres par son mode de préparation et sa thermolyse.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) Cette Note recouvre en partie le travail de Thèse de Doctorat d'État de D. Groult.

(2) L. Walter-Lévy et D. Groult, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 220 et 265, série C, 1967, p. 715.

(3) L. Walter-Lévy et D. Groult, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(4) L. Walter-Lévy et D. Groult, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 310.

(5) Le système cristallin de cette variété a été déterminé par P. M. de Wolff et J. W. Visser, Institut de Physique appliquée, TNO-TH, Delft, Pays-Bas.

(6) A. F. Wells, *Structural Inorg. Chem.*, 3e éd., 1962, p. 394.

(7) E. Hartert et O. Glemser, *Z. Electrochem.*, 60, 1956, p. 746.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, 14-Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Note sur l'existence de phases spinelles lacunaires dans le système* $MO\text{-}Ga_2O_3\text{-}Cr_2O_3$ (M=Cu, Zn, Cd). Note (*) de MM. **Jean Omaly** et **Robert Kohlmuller**, présentée par M. Georges Champetier.

Des phases spinelles lacunaires de formule $MGaCr_{2x}O_{2,5+3x}$ ont été mises en évidence lorsque M = Cd, Zn et Cu. Les résultats donnés par l'étude magnétique et électrique d'échantillons $CuGaCr_{2x}O_{2,5+3x}$ avec $0,5 \leq x \leq 0,83$ sont rapportés.

Dans le cadre d'une étude sur les dérivés du chrome, nous avons été amenés à étudier le comportement des mixtes 1 CuO, 1/2 Ga_2O_3, xCr_2O_3 en faisant varier x de 0 à 2. Les oxydes constituants comprimés à une pression de 10 t/cm², sont chauffés à 1000°C à l'air pendant 24 h, puis trempés à température ambiante.

Pour les valeurs de x inférieures à 0,5 nous obtenons un domaine biphasé, La première phase est de structure spinelle; la seconde est hexagonale de type $Cu^{I}CrO_2$. Les pertes de poids constatées pour ces valeurs de x sont compatibles avec une réduction partielle du Cu^{2+} en Cu^{+}.

Pour les valeurs de x comprises entre 0,5 et 0,83 l'analyse aux rayons X montre l'existence d'une phase spinelle sans impuretés. Les pertes de poids sont alors négligeables, le cuivre restant au degré d'oxydation II.

Pour les valeurs de x supérieures à 0,83 le système est à nouveau biphasé. Les deux phases sont l'une de type spinelle, l'autre est Cr_2O_3. Le spinelle hypothétique $Cu^{I}GaCr_4O_8$ analogue aux spinelles de type $LiM_5^{3+}O_8$ (1) n'est donc pas obtenu dans nos conditions expérimentales, le cuivre restant au degré d'oxydation II.

La phase spinelle, obtenue pour x compris entre 0,5 et 0,83 présente une variation faible de paramètres. Ceci nous a conduits, de façon à éviter les erreurs sur la variation des paramètres dues aux différences de traitement thermique, à n'étudier que des échantillons préparés puis trempés simultanément. Le tableau I résume la formule globale (calculée dans l'hypothèse d'un réseau compact de 32 atomes d'oxygène), le paramètre de maille et la densité expérimentale des phases étudiées.

TABLEAU I.

	a.	$d_{20°}$.
$(Cu_{0,80}Ga_{0,80}Cr_{1,33}\square_{0,06})O_4$	8,310	5,55
$(Cu_{0,84}Ga_{0,84}Cr_{1,27}\square_{0,05})O_4$	8,309	5,62
$(Cu_{0,88}Ga_{0,88}Cr_{1,19}\square_{0,04})O_4$	8,307	5,66
$(Cu_{0,94}Ga_{0,94}Cr_{1,08}\square_{0,02})O_4$	8,305	5,80

Notons que le diagramme de rayons X du composé $CuGaCrO_4$ préparé par C. Delorme et R. Murray [(2), (3)], de structure cubique (a = 8,305) et de répartition : $(Cu_{0,45}Ga_{0,55})(Cu_{0,55}Ga_{0,45}Cr)O_4$ présente dans nos condi-

tions de préparation de faibles raies attribuables à la présence de la phase type $CuCrO_2$ en impureté. Un refroidissement lent tend à les éliminer.

Pour vérifier l'état d'oxydation du cuivre, une étude magnétique de 100 à 500°K a été faite par la méthode de Faraday. Les courbes $1/\chi = f(T)$ traduisent un comportement ferrimagnétique. Les températures de Néel sont voisines de 100°K pour tous les échantillons. Les températures de Curie données par la tangente à la courbe de Néel, les moments paramagnétiques par molécule-gramme (corrections de diamagnétisme faites) ainsi que ceux du cuivre calculés à partir de la valeur expérimentale de 3,77 magnétons pour le chrome trivalent placé en site octaédrique sont consignés dans le tableau II.

Les valeurs expérimentales ainsi obtenues pour le moment magnétique de Cu^{++} sont compatibles avec celles obtenues pour Cu^{++} dans l'état $^2D_{5/2}$ comprises généralement entre 1,8 et 2,2 μ_B. Les constantes de Curie de Cu^{++} en coordinence tétraédrique ou octaédrique restent voisines de 0,46 au moins dans les complexes. Ceci nous empêche d'estimer, en fixant la position du chrome en site octaédrique, la répartition des ions Cu^{++} dans cette phase à partir des données magnétiques. Le fait que le Ga^{+++} ait une énergie préférentielle tétraédrique supérieure de 15 kc ([4]) à celle du Cu^{++} ne permet pas non plus de prévoir le placement de ces ions; en effet, Murray et Lynne Darcy ([3]) ont montré que la préférence relative du couple Cu^{++}, Ca^{+++} pour un site donné était fortement affectée par la présence d'autres cations M^{3+} Les spectres de rayons X ne montrent pas de variation notable des rapports expérimentaux d'intensité des plans de classe e/a ([5]).

TABLEAU II.

Nombre de lacunes.	T (°C).	μ Total.	μ Cu++.
0,06	290	4,70	1,98
0,05	296	4,65	1,93
0,04	300	4,54	1,94
0,02	304	4,40	2,04

La présence de lacunes laisse prévoir que l'évolution des propriétés électriques en fonction du nombre de lacunes serait beaucoup plus caractéristique. La variation de la résistivité ρ en fonction de la température et les valeurs de l'effet Seebeck ont été suivies en courant continu, pour une tension de 10 V, entre 150 et 300°C, sur des échantillons frittés à l'air à 750°C. Pour un échantillon donné la variation $\log\rho = f(1/T)$ est linéaire, l'énergie d'activation E_a en est déduite. Les valeurs obtenues sont rapportées dans le tableau III.

L'effet Seebeck négatif montre un type *n* de semi-conduction. Les valeurs absolues diminuent quand le nombre de lacunes augmente. Pour un nombre

TABLEAU III.

Lacunes.	E_a (eV).	— $Q \mu VT^{-1}$. 180.	195.	214.	248.	300°C.
0,06	0,396	43	41	39	35	31
0,05	0,378	–	–	–	–	32
0,04	0,328	–	–	–	–	33
0,03	0,326	–	–	–	–	60
0,02	0,310	–	–	–	–	83

de lacunes donné (0,06), l'intensité de l'effet Seebeck décroît lorsque la température augmente. Cette variation impliquerait donc un type de conductibilité mixte ([6]). Notons également les faibles valeurs de cet effet.

D'autre part, on sait que les énergies d'activation et les résistivités augmentent lorsque la densité électronique du cristal diminue. Le sens de variation de E_a est donc compatible avec celui du pouvoir thermoélectrique et avec l'existence de lacunes cristallographiques.

Des phases spinelle lacunaires analogues ont été mises en évidence lorsque M = Zn et Cd. Avec M = Mg, Ni, Co les essais ont été négatifs.

(*) Séance du 25 mai 1970.

([1]) J. C. JOUBERT et A. DURIF, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 89, (1), 1966, p. 26-28.
([2]) C. DELORME, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 81, 1958, p. 79.
([3]) R. MURRAY et L. DARCY, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1966, p. 741-743.
([4]) A. MILLER, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 245.
([5]) F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.
([6]) M. RODOT, *Les matériaux semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1965.

*(Service de Chimie minérale,
17, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence et la cristallographie de quelques nouveaux fluorobéryllates doubles de chrome* $[CH_3NH_3]Cr(BeF_4)_2.12H_2O$, $[C(NH_2)_3]Cr(BeF_4)_2.12H_2O$ *et* $[C(NH_2)_3]Cr(BeF_4)_2.6H_2O$. Note (*) de MM. **Abbasse Lari-Lavassani**, **Louis Cot** et **Christian Avinens**, présentée par M. Georges Champetier.

Les fluorobéryllates $[CH_3NH_3]Cr(BeF_4)_2.12H_2O$, $[C(NH_2)_3]Cr(BeF_4)_2.12H_2O$ et $[C(NH_2)_3]Cr(BeF_4)_2.6H_2O$ ont été préparés et leurs caractères cristallographiques précisés; les deux premiers cristallisent dans le système cubique (*Pa* 3), le troisième dans le système rhomboédrique (P 31 *m*). L'indexation de leur diffractogramme est donnée. Les isotypies avec les sulfates correspondants sont indiquées.

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté les résultats radiocristallographiques concernant les aluns fluorobéryllates de chrome $M^ICr(BeF_4)_2.12H_2O$ où $M^I = NH_4^+$, Rb^+, Tl^+ ou Cs^+. Ces composés cristallisent dans le groupe d'espace $Pa3$ (ou T_h^6) avec quatre motifs par maille. Nous avons élargi cette étude en remplaçant M^I par les ions monométhylammonium $CH_3NH_3^+$ ou guanidinium $C(NH_2)_3^+$.

Les phases $[CN_3NH_3]Cr(BeF_4)_2.12H_2O$ et $[C(NH_2)_3]Cr(BeF_4)_2.12H_2O$ sont préparées par la méthode suivante : les hydroxydes de béryllium et de chrome III fraîchement précipités sont dissous dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique HF (40 %) à laquelle on ajoute la monométhylamine en solution aqueuse ou le carbonate de guanidine commercial. La solution obtenue, concentrée lentement à froid, laisse déposer des monocristaux, violet foncé très bien développés.

Les diffractogrammes de ces deux sels ont été indexés dans le système cubique, groupe spatial $Pa\,3$ (ou T_h^6), par isotypie avec les aluns $MCr(BeF_4)_2.12H_2O$. Les valeurs des paramètres de chacune de ces phases sont les suivants :

$[CH_3NH_3]Cr(BeF_4)_2.12H_2O$: $a = 12,496 \pm 0,005$ Å,
$[CH_3NH_3]Cr(SO_4)_2.12H_2O$: $a = 12,538 \pm 0,005$ Å,
$[C(NH_2)_3]Cr(BeF_4)_2.12H_2O$: $a = 12,671 \pm 0,005$ Å.

Le tableau I donne les indices *h*, *k*, *l* des raies de diffraction, les positions angulaires observées exprimées en degré de Bragg (θ_{obs}) pour la longueur d'onde K_{α_1} du cuivre et leur intensité relative I/I_0.

Notons que si $[CH_3NH_3]Cr(SO_4)_2.12H_2O$ a pu être obtenu par cristallisation à basse température, l'alun $[C(NH_2)_3]Cr(SO_4)_2.12H_2O$ n'a pu être préparé. Dans ces conditions de synthèses, nous isolons un composé hexahydraté $[C(NH_2)_3]Cr(SO_4)_2.6H_2O$ dont le spectre Debye-Scherrer a été indexé dans le système rhomboédrique, groupe spatial P 31 *m*, par isotypie avec $[C(NH_2)_3]Ga(SO_4)_2.6H_2O$ [2].

TABLEAU I.

Diffractogrammes de $M^{I}Cr(BeF_4)_2.12H_2O$.

h k l.	M^{I}		
	$CH_3NH_3^+$ (θ_{obs}).	$C(NH_2)_3^+$ (θ_{obs}).	$\frac{I}{I_0}$.
1 1 1	6,12	6,04	TF
2 0 0	7,07	6,97	f
2 1 0	7,91	7,79	m
2 1 1	8,67	–	tf
2 2 0	10,03	9,90	TF
2 2 1 0 3 0	10,64	10,48	f
3 1 1	11,79	11,615	m
2 2 2	12,33	12,13	m
2 3 0	12,82	12,64	f
3 2 1	13,31	13,13	tf
4 0 0	14,26	14,05	F
3 2 2	14,71	14,50	F
3 3 1	15,57	15,35	tf
4 2 0	15,99	15,76	f
4 2 1	16,40	16,17	tf
4 2 2	17,56	17,33	tf
4 3 0 0 5 0	–	17,70	tf
3 3 3 5 1 1	18,67	18,40	m
4 3 2 2 5 0	19,37	19,11	tf
4 4 0	–	20,10	tf
4 4 1 5 2 2	20,74	20,44	f
5 3 1	21,39	21,08	f
4 4 2 6 0 0	21,70	21,39	tf
5 3 2 6 1 1	–	22,01	tf
6 2 0	22,95	22,60	F

h k l.	M^{I}.		
	$CH_3NH_3^+$ (θ_{obs}).	$C(NH_2)_3^+$ (θ_{obs}).	$\frac{I}{I_0}$.
5 4 2 6 3 0	24,43	24,075	tf
6 3 1	24,71	24,35	tf
4 4 4	–	24,92	tf
6 3 2 7 0 0	–	25,20	tf
5 5 1 7 1 1	26,11	25,74	f
6 4 0	26,40	26,00	tf
6 4 2	27,48	–	tf
5 5 2 6 3 3	–	26,54	tf
6 4 2	–	27,065	f
5 4 4 7 2 2	27,73	27,31	f
5 5 3 7 3 1	28,27	27,84	tf
6 4 3 6 5 0	–	28,33	tf
5 5 4 7 4 1 8 1 1	30,05	29,60	tf
6 4 4 8 2 0	30,56	30,09	tf
6 6 0 8 2 2	31,53	31,05	tf
5 5 5 7 5 1	32,27	31,78	tf
6 5 4 8 3 2	32,76	–	tf
8 4 0	33,47	32,95	tf

La phase $[C(NH_2)_3]Cr(BeF_4)_2.6H_2O$ apparaît également par dégradation thermique de $[C(NH_2)_3]Cr(BeF_4)_2.12H_2O$. Elle est stable de 30°C à 90°C et n'est pas hygroscopique à la température du laboratoire. Elle est isotype de $[C(NH_2)_3]Cr(SO_4)_2.6H_2O$. La maille élémentaire qui la caractérise est rhomboédrique (groupe spatial P 31 *m*) et contient trois motifs. Le diffractogramme a été indexé dans le système hexagonal. Les résultats cristallographiques sont rassemblés ci-dessous :

$$[C(NH_2)_3]Cr(BeF_4)_2.6H_2O \begin{cases} a = 9{,}019 \pm 0{,}004 \text{ Å}, \\ c = 11{,}686 \pm 0{,}005 \text{ Å}; \end{cases}$$

$$[C(NH_2)_3]Cr(SO_4)_2.6H_2O \begin{cases} a = 9{,}065 \pm 0{,}004 \text{ Å}, \\ c = 11{,}775 \pm 0{,}004 \text{ Å}. \end{cases}$$

TABLEAU II.

Diffractogramme de [C(NH₂)₃] Cr(AB₄)₂.6 H₂O.

$[C(NH_2)_3]Cr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

h k l.	$\theta_{calc.}$	$\theta_{obs.}$	$\frac{I}{I_0}$
1 1 0.....	7,517	7,50	tf
1 1 1.....	8,975	8,965	F
1 0 2.....	10,718	10,71	m
1 1 2.....	12,384	12,38	TF
3 0 0.....	13,097	13,08	m
0 0 3.....	14,768	14,765	tf
2 2 0.....	15,168	15,20	tf
2 2 1.....	15,968	15,96	TF
1 1 3.....	16,650	16,65	f
2 2 2.....	18,18	18,17	tf
3 1 2.....	18,724	18,72	tf
3 0 3.....	19,942	19,935	f
4 1 1.....	20,880	20,875	f
2 2 3.....	21,426	21,42	tf
4 1 2.....	22,681	22,68	m
2 1 4.....	23,221	23,23	tf
3 0 4.....	24,110	24,120	tf
4 2 1.....	24,118		
3 2 3.....	24,607	24,61	tf
5 1 0.....	24,870	24,86	tf
4 2 2.....	25,742	25,74	tf
1 1 5.....	26,394	26,41	tf
6 0 0.....	26,949	26,94	f
6 0 1.....	27,458	27,45	tf
3 3 3.....	27,905	27,92	f
5 2 0.....	28,145	28,15	tf
3 2 4.....	28,242	28,25	tf
5 2 1.....	28,640	28,64	tf
6 0 2.....	28,948	28,93	tf
4 1 4.....	29,020	29,03	tf

$[C(NH_2)_3]Cr(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$.

h k l.	$\theta_{calc.}$	$\theta_{obs.}$	$\frac{I}{I_0}$
1 1 0.....	7,575	7,56	m
1 1 1.....	9,037	9,03	TF
1 1 2.....	12,460	12,46	TF
3 0 0.....	13,199	13,19	tf
0 0 3.....	14,845	14,85	f
2 2 0.....	15,287	15,285	f
2 2 1.....	16,089	16,09	F
3 0 2.....	16,568	16,58	m
2 2 2.....	18,309	18,31	tf
3 1 2.....	18,859	18,85	tf
4 1 1.....	21,044	21,05	m
2 2 3.....	21,570	21,56	tf
4 1 2.....	22,852	22,86	f
4 2 1.....	24,311	24,30	tf
5 1 1.....	25,612	25,60	tf
4 1 3.....	25,643	25,65	tf
3 1 4.....	25,988	26,00	tf
6 0 0.....	27,172	27,18	tf
6 0 1.....	27,688	27,68	tf
3 3 3.....	28,113	28,11	tf

L'indexation des diagrammes Debye-Scherrer est présentée dans le tableau II (les positions angulaires sont celles observées et calculées pour la longueur d'onde K_{α_1} du cuivre).

Travail réalisé dans le cadre de la R.C.P. nº 219 (« Structure et propriétés physiques de nouveaux composés fluorés »).

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) LARI-LAVASSANI, AVINENS et COT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1782.
(2) GELLER et BOOTH, *Z. Krist.*, III, 1959, p. 117.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de systèmes* M_xNbS_2 (*M élément de transition de la première période*) : *système* Ti_xNbS_2 *et surstructure* $Cr_{0,33}NbS_2$.

Note (*) de Mme **Annie Le Blanc** et M. **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de systèmes M_xNbS_2 a été suivie par mesures de densités, déterminations de paramètres et complétée par cristallographie. Le système Ti_xNbS_2 fait apparaître une occupation par le titane de sites octaédriques de la structure d'accueil : celle-ci reste hexagonale pour $0,21 < x \leq 1$ mais donne une modification rhomboédrique pour les faibles teneurs en titane inséré ($x < 0,17$). Pour la composition $M_{0,33}$ un ordre a été mis en évidence dans le cas du chrome entre sites octaédriques occupés et sites demeurés vides : cet ordre est du type $a'\sqrt{3}$, c'.

J. M. Van den Berg et P. Cossee [1] ont obtenu des phases $M_{0,33}NbS_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni), pour lesquelles ils proposent une maille hexagonale, dérivée directement de la forme 2 *s* de NbS_2, sur la base de l'interprétation des spectres Debye-Scherrer.

M. Eibschütz, E. Hermon, S. Shtrikman [2] signalent par ailleurs des phases MNb_2S_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) auxquelles ils attribuent une structure orthorhombique type berthierite ($FeSb_2S_4$), en s'appuyant uniquement sur des diagrammes de poudre.

L'étude par A. Meerschaut, M. Spiesser et J. Rouxel [3] de ternaires M-Nb-Se a montré la complexité de tels systèmes. Nous avons considéré les systèmes M-NbS_2 (M = Ti, V, Cr) sous le double aspect d'une étude systématique en fonction de la teneur x en élément M rapportée à NbS_2 ($0 < x \leq 1$) et en vue d'obtenir des monocristaux afin de préciser les types structuraux.

L'étude du système Ti_xNbS_2 ($0 < x \leq 1$) fait apparaître deux domaines d'homogénéité. Les échantillons sont obtenus par interaction directe entre le titane et le sulfure NbS_2 forme 2 *s*. A cette fin, des quantités soigneusement pesées de titane pulvérulent et de NbS_2 ont été intimement mélangées, agglomérées sous pression, et soumises à plusieurs cycles de chauffage de 5 jours chacun à 1050°C, en tubes scellés de silice revêtus à l'intérieur d'un mince film de carbone. Les produits de réaction sont dans tous les cas noirs. Les spectres X ne présentent aucune raie attribuable au titane. Ils établissent la présence tout au long du domaine exploré de deux phases ayant chacune une plage de composition étendue et séparées par un domaine biphasé. Afin de préciser les limites de ces phases, nous avons associé une étude de variations de la densité en fonction de x, et des déterminations cristallographiques de mailles élémentaires et de variations de paramètres.

La figure 1 rend compte de la courbe $d = f(x)$. Les mesures ont été faites selon un procédé basé sur la poussée exercée sur les échantillons

par un fluide (4). Pour les faibles valeurs de x un premier domaine d'homogénéité s'étend jusqu'à $x = 0,17$. Pour $0,17 < x < 0,21$ apparaît un domaine biphasé. Une nouvelle phase couvre toute la région $0,21 < x \leq 1$.

La première phase, jusqu'à $x = 0,17$, est rhomboédrique. L'interprétation est possible par rapport à la structure dite 3 *s* de NbS_2. L'occupation par le titane de sites octaédriques dans cette structure se traduit par une variation du paramètre *c* de la maille hexagonale dont dérive directement le rhomboèdre 3 *s* : *c* passe de 17,86 Å pour $x = 0,05$ à 17,76 Å pour $x = 0,15$. Cette diminution inattendue du paramètre alors que la

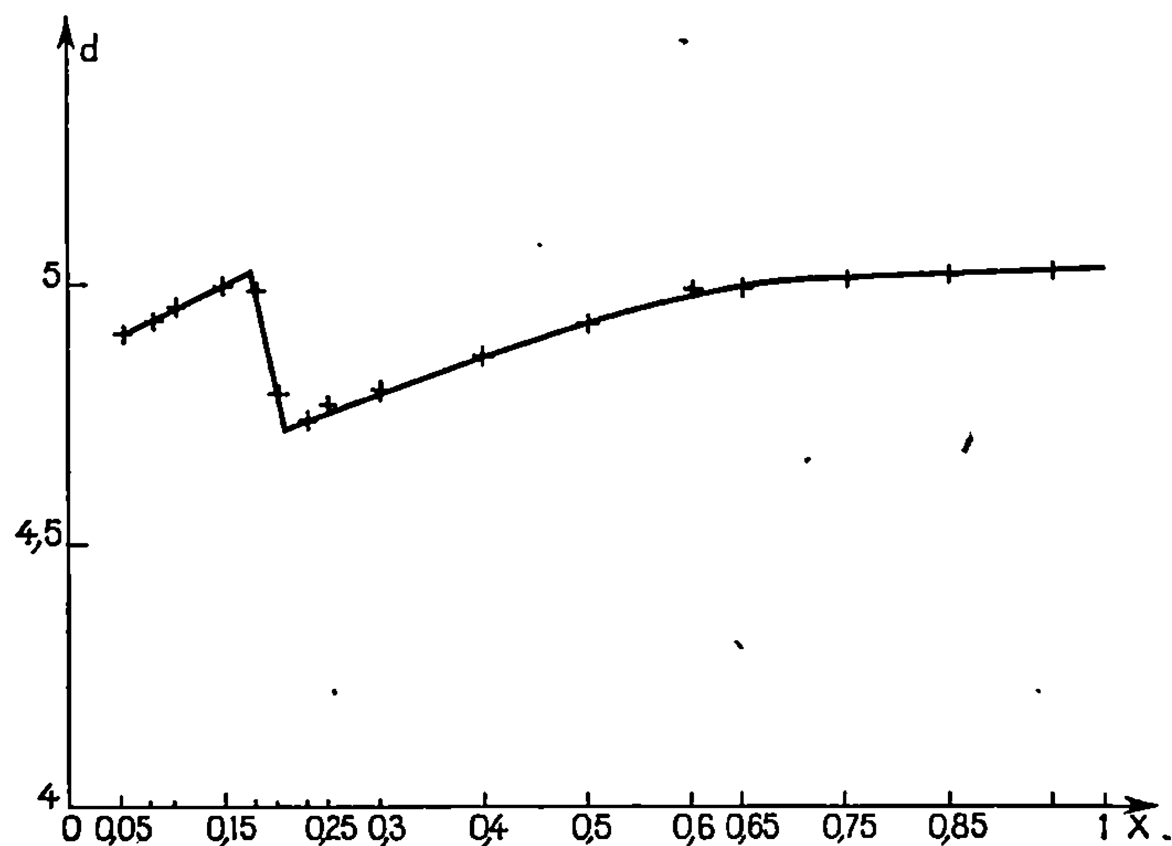


Fig. 1. — $d = f(x)$.

quantité de titane inséré croît, est à rapprocher du même phénomène observé pour les phases K_xTiS_2 par M. Danot, A. Le Blanc et J. Rouxel (5). L'alcalin inséré détermine d'abord une dilatation due au facteur géométrique de taille des ions K^+, mais ensuite l'attraction électrostatique entre feuillets ionisés $(TiS_2)^-$ et couches K^+ a pour effet de réduire cette exaltation première alors même que la quantité d'alcalin inséré augmente. Dans le cas de Ti_xNbS_2, nous constatons que la valeur $c = 17,81$ Å pour NbS_2 pur, forme 3 *s*, se situe au-dessous de la valeur 17,86 Å correspondant à $x = 0,05$: le premier effet de l'insertion est bien une exaltation mais il est suivi de contraction ($c = 17,76$ Å pour $x = 0,15$). Des mesures d'anisotropie électrique sur cristaux de $Ti_{0,17}NbS_2$ permettront, comme dans le cas de K_xTiS_2, de vérifier ou d'infirmer l'explication proposée. Deux remarques sont à formuler sur cette première phase :

— L'obtention d'un édifice de type rhomboédrique forme 3 *s* pour les faibles teneurs en titane est à rapprocher du fait que NbS_2 cristallise

toujours dans cette forme chaque fois que le niobium utilisé à sa préparation n'est pas de grande pureté.

— L'extrapolation à $x = 0$ de la droite $d = f(x)$ ne donne pas la valeur de la densité de la forme 3 *s*. L'existence d'un domaine biphasé pour les faibles valeurs de x est possible. La précision des techniques mises en œuvre ne nous a pas permis de donner des résultats en toute certitude pour $x < 0{,}05$.

La deuxième phase ($0{,}21 < x \leq 1$) dérive directement de la forme 2 *s* de NbS_2 par occupation de sites octaédriques par le titane. La figure 2

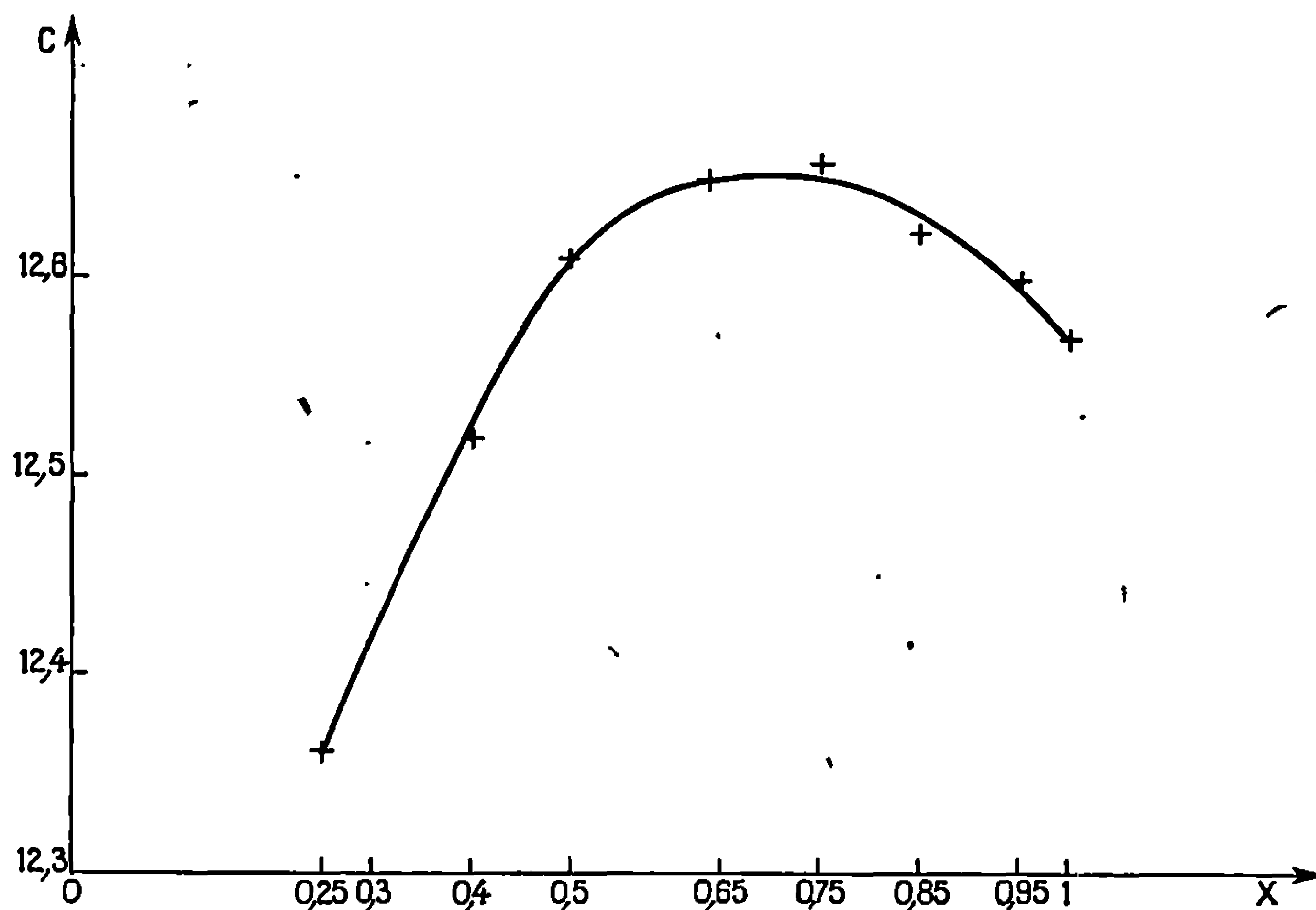


Fig. 2. — $c = f(x)$.

donne la variation du paramètre *c* observée dans ce domaine. Des essais réalisés pour provoquer un ordre entre sites occupés et sites vides n'ont pas permis pour l'instant d'obtenir des monocristaux de phases ordonnées. La substitution du chrome au titane a conduit par contre à un monocristal avec ordre des lacunes pour la composition particulière $Cr_{0,33}NbS_2$. Une étude faite sur chambre de précession de Buerger nous donne comme paramètres $a = 5{,}737$ Å et $c = 12{,}054$ Å; de plus, le groupe de symétrie de Laue $6/mmm$ et les conditions d'existence suivantes : *hkil*, pas de conditions; $h - k = 3n$, $l = 2n$; $00l$, $l = 2n$, nous permettent de conclure au groupe d'espace $P\,6_322$. La densité mesurée $d = 4{,}75$ implique la présence de six motifs $Cr_{0,33}NbS_2$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 5{,}05$). Les positions atomiques possibles du chrome en

$2d \equiv 2c$..............	1/3	2/3	1/4
ou $2b$..............	0	0	1/4

font que la structure de $Cr_{0,33}NbS_2$ dérive directement de celle de NbS_2, forme 2 s, avec ordre des lacunes dans la direction des plans $00l$ de telle sorte que nous ayons

$$a \simeq a'\sqrt{3} \quad \text{et} \quad c' \simeq c.$$

Les systèmes M_xNbS_2, en cours d'étude, sont analogues à Ti_xNbS_2. La surstructure $Cr_{0,33}NbS_2$ est à rapprocher des phases $M_{0,33}NbS_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) de J. M. Van den Berg; par contre, nos résultats semblent infirmer l'existence de phases $M_{0,50}NbS_2$ à maille orthorhombique. Les deux résultats essentiels concernent :

— L'obtention de monocristaux permettant d'établir sans ambiguïté la surstructure $M_{0,33}$.

— La mise en évidence d'une phase rhomboédrique pour les faibles teneurs en élément inséré.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) J. M. Van den Berg et P. Cossée, *Inorg. Chim. Acta*, 6, 1968, p. 22.
(2) M. Eibschütz, E. Hermon et S. Shtrikman, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 944.
(3) A. Peerschaut, M. Spiesser et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 270, 1970, série C, p. 45.
(4) P. Hagenmuller, M. Pouchart et L. Rabardel, Brevet C.N.R.S., 1965.
(5) M. Danot, Mme A. Le Blanc et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1969, p. 2670-2675.

(*Laboratoire de Chimie minérale A*,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 1044,
44-*Nantes*,
Loire-Atlantique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* U-Ni-S. Note (*) de MM. **Danys Dewally, Pierre Perrot, Jean-Marie Leroy** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des réactions entre les sulfures d'uranium et de nickel, à la température de 800°C, a permis de mettre en évidence quatre phases inédites : $U_{11}Ni_2S_{24}$, $U_2Ni_3S_7$, $U_4Ni_9S_{12}$ et U_2NiS_4.

Les seuls sulfures mixtes à base d'uranium obtenus jusqu'à présent l'ont été avec les métaux alcalins (1) ou alcalino-terreux (2). Nous nous proposons ici de montrer l'existence et de procéder à la préparation, par réactions en phases solides de sulfures doubles d'uranium et de nickel.

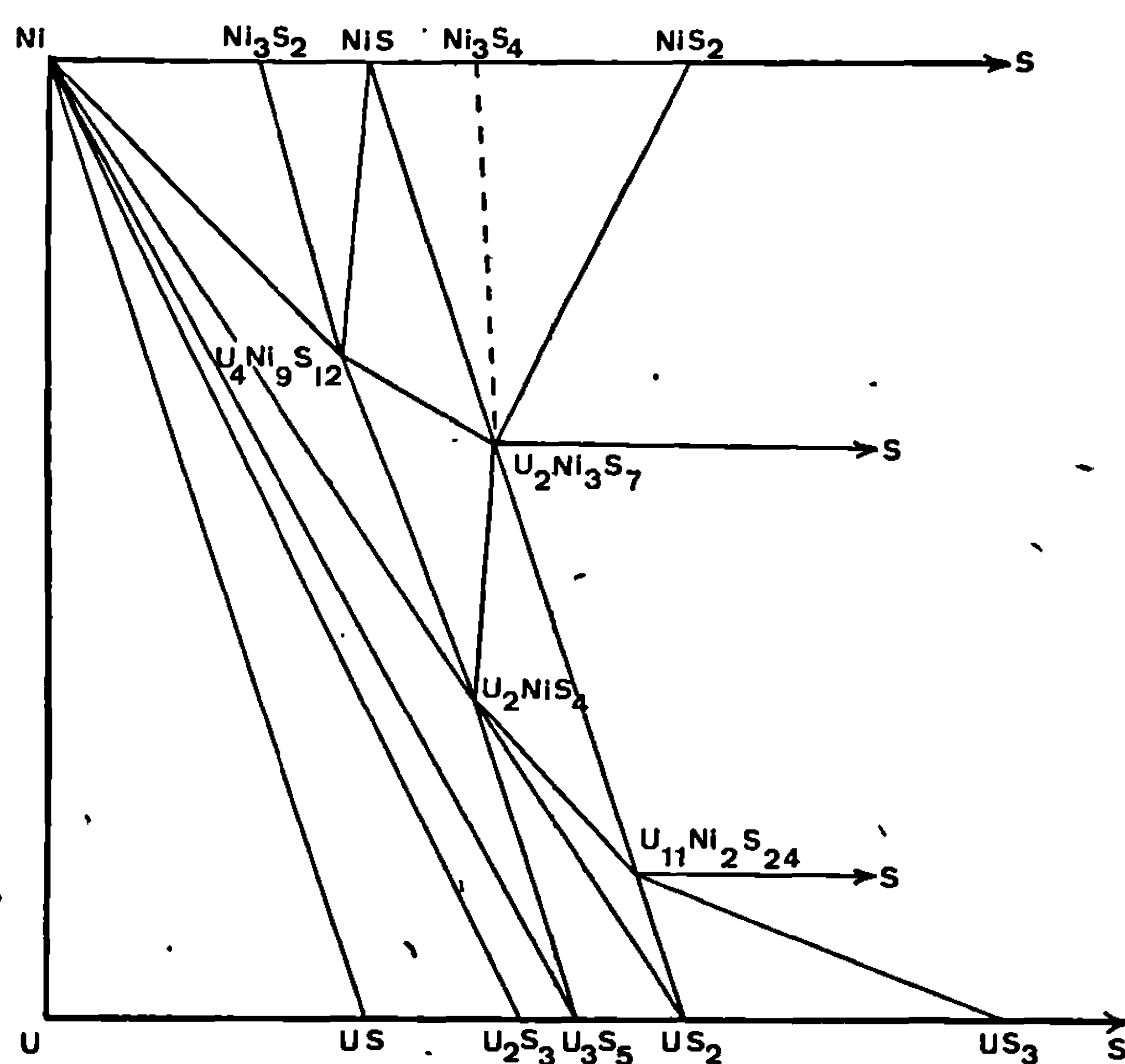


Diagramme U-Ni-S à 800°C.

L'uranium métallique de départ est préalablement débarrassé de sa couche d'oxyde par attaque au mélange alcool éthylique-acide nitrique. Les manipulations ultérieures sont effectuées sous atmosphère inerte.

Les sulfures d'uranium, à l'exception de US, sont préparés par réaction directe des éléments en tube de silice scellé sous vide à la température de 800°C. Le monosulfure US est obtenu en réduisant à 1 400°C par le carbone l'oxysulfure UOS lui-même synthétisé par action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate d'uranyle à 600°C (3). Le mélange UOS + C est comprimé sous 250 bars puis chauffé pendant 3 h au four à induction sous

vide, dans un creuset de graphite. Dans ces conditions la réaction est complète, le sulfure obtenu présente un éclat métallique.

Le nickel métallique de départ provient du nitrate de nickel réduit à 350°C sous hydrogène. Le sulfure de nickel NiS_2 résulte de la réduction du sulfate de nickel à 250°C par le sulfure d'hydrogène. Les autres sulfures de nickel se forment aisément par réaction en phases solides des éléments.

L'étude des réactions entre les sulfures d'uranium et de nickel, effectuées en tubes de silice scellés sous vide, à la température de 800°C conduit au diagramme U-Ni-S représenté sur la figure. Quatre phases inédites sont identifiées :

— $U_{11}Ni_2S_{24}$ et $U_2Ni_3S_7$ dans le système binaire US_2-NiS;

— $U_4Ni_9S_{12}$ dans le système pseudo-binaire US_3-Ni;

— U_2NiS_4 dans le système binaire US_2-Ni.

TABLEAU.

Spectres de diffraction X.

$U_{11}Ni_2S_{24}$.		U_2NiS_4.		$U_2Ni_3S_7$.		$U_4Ni_9S_{12}$.	
d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d*(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d*(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d*(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
10,22	15	6,25	10	6,70	20	7,65	20
6,10	45	4,72	20	4,99	25	6,67	10
5,54	20	4,62	30	4,55	35	6,00	25
5,06	20	3,98	80	4,39	35	4,42	30
4,54	25	3,58	100	4,04	80	4,17	65
4,48	65	3,45	30	3,33	100	3,83	100
4,37	40	3,33	15	3,21	20	3,75	35
4,05	25	3,24	25	3,15	50	3,41	40
3,93	5	3,07	25	3,03	20	3,32	75
3,86	35	3,04	40	2,964	25	3,19	35
3,68	55	2,813	40	2,839	5	3,11	15
3,52	95	2,713	55	2,710	70	3,03	25
3,45	60	2,522	20	2,651	10	2,996	35
3,41	55	2,477	5	2,591	15	2,869	10
3,32	65	2,438	5	2,521	55	2,835	60
3,30	70	2,360	40	2,498	30	2,778	20
3,24	90	2,314	30	2,478	30	2,709	45
3,16	15	2,291	30	2,462	40	2,639	40
3,03	10	2,258	10	2,351	20	2,517	10
2,943	15	2,155	35	2,320	20	2,488	75
2,821	15	2,104	10	2,306	5	2,424	15
2,712	30	2,090	15	2,232	30	2,385	35
2,647	15	2,075	25	2,208	25	2,367	45
2,615	30	2,059	30	2,196	25	2,335	45
2,597	30	2,012	20	2,152	95	2,296	5
2,578	5	1,983	10	2,107	50	2,195	5
2,554	60	1,919	10	2,090	25	2,176	5
2,531	35	1,878	10	1,981	40	2,137	90
2,489	15	1,846	10	1,929	35	2,113	45

$U_{11}Ni_2S_{24}$.		U_2NiS_4.		$U_2Ni_3S_7$.		$U_4Ni_9S_{12}$.	
d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
2,466	10	1,824	35	1,920	70	2,103	50
2,409	30	1,787	10	1,845	20	2,085	50
2,323	50	1,770	20	1,799	10	2,034	25
2,326	75	1,750	10	1,779	10	2,026	15
2,230	100	1,669	15	1,746	5	1,963	15
2,211	20	1,663	10	1,734	10	1,923	15
2,199	10	1,651	10	1,724	35	1,915	20
2,165	35	1,627	10	1,712	25	1,876	10
2,154	20			1,693	5	1,852	10
2,110	35			1,664	85	1,831	10
2,097	80			1,638	10	1,811	20
2,044	15			1,623	15	1,789	20
2,028	10			1,607	10	1,784	25
1,975	55			1,582	5	1,754	10
1,963	40			1,565	5	1,718	25
1,932	40			1,534	55	1,701	30
				1,527	60	1,686	10
						1,675	5
						1,645	35
						1,621	10
						1,598	30

Le dosage chimique vérifie les résultats, l'analyse par microsonde électronique confirme la seule présence des éléments U-Ni-S et l'homogénéité des phases isolées.

Le tableau rassemble les données des clichés de diffraction des rayons X des sulfures doubles d'uranium et de nickel.

La susceptibilité magnétique de ces phases nouvelles a été mesurée entre 77 et 800°K. Les composés $U_4Ni_9S_{12}$ et U_2NiS_4 étant obtenus à partir de nickel métal, il est nécessaire de s'assurer de l'absence totale d'impuretés ferromagnétiques, sinon de corriger les valeurs expérimentales trouvées par la méthode de Honda et d'Owen [(4), (5)]. La concentration en nickel métallique de ces composés est de 10^{-4}.

Le sulfure double U_2NiS_4 vérifie la loi de Curie-Weiss : $\theta = 160 \pm 5$°K, $C = 1{,}96 \pm 0{,}01$, $\mu_{eff} = 3{,}98 \pm 0{,}02\ \mu_B$. Cette dernière valeur est en bon accord avec le moment magnétique calculé en supposant que le nickel et l'uranium sont présents sous la forme d'ions Ni^{2+} dans l'état $^3F_4$ et U^{4+} dans l'état $^3H_4$ avec la configuration $5\,f^2$.

Le comportement magnétique du sulfure double $U_2Ni_3S_7$ est analogue à celui du dysprosium hélimagnétique. Au-dessus de 632°K, $U_2Ni_3S_7$ est paramagnétique.

Les courbes $1/\chi$ en fonction de la température, relatives aux autres sulfures doubles, présentent un aspect peu commun rencontré cependant dans certains sels de terres rares. Dans les régions paramagnétiques le moment magnétique observé correspond bien au moment magnétique

théorique calculé en supposant que, dans le réseau cristallin, le nickel est au degré d'oxydation 2 et l'uranium au degré d'oxydation 4. Il est donc nécessaire d'envisager la présence de liaisons métalliques dans les sulfures $U_4Ni_9S_{12}$ et U_2NiS_4.

En résumé, quatre sulfures doubles d'uranium et de nickel $U_{11}Ni_2S_{24}$, $U_2Ni_3S_7$, $U_4Ni_9S_{12}$ et U_2NiS_4, caractérisés par leur spectre de diffraction des rayons X, sont mis en évidence dans le système U-Ni-S. Dans tous les composés, l'uranium est au degré d'oxydation IV et le nickel à l'état II.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) J. Padiou, J. Lucas et J. Prigent, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1869.
(2) R. Brochu, J. Padiou et J. Prigent, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 809.
(3) G. Tridot et J. M. Leroy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1178.
(4) K. Honda, *Ann. Physik*, 32, 1910, p. 1027.
(5) M. Owen, *Ibid.*, 37, 1912, p. 657.

(*Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Solides et Laboratoire de Thermodynamique des Solides, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,* B. P. n° 40, 59-*Annappes, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $Ca(PO_3)_2$-$AgPO_3$. Note (*) de MM. **Yves Henry** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

L'établissement du diagramme d'équilibre $Ca(PO_3)_2$-$AgPO_3$ montre l'existence d'un seul composé défini : $CaAg(PO_3)_3$. Ce composé cristallise avec une maille triclinique :

$$a = 7,011\ \text{Å},\quad b = 7,799\ \text{Å},\quad c = 6,804\ \text{Å};$$
$$\alpha = 100,45,\quad \beta = 98,34,\quad \gamma = 82,13^\circ$$

renfermant deux unités $CaAg(PO_3)_3$. Le groupe d'espace est P 1.

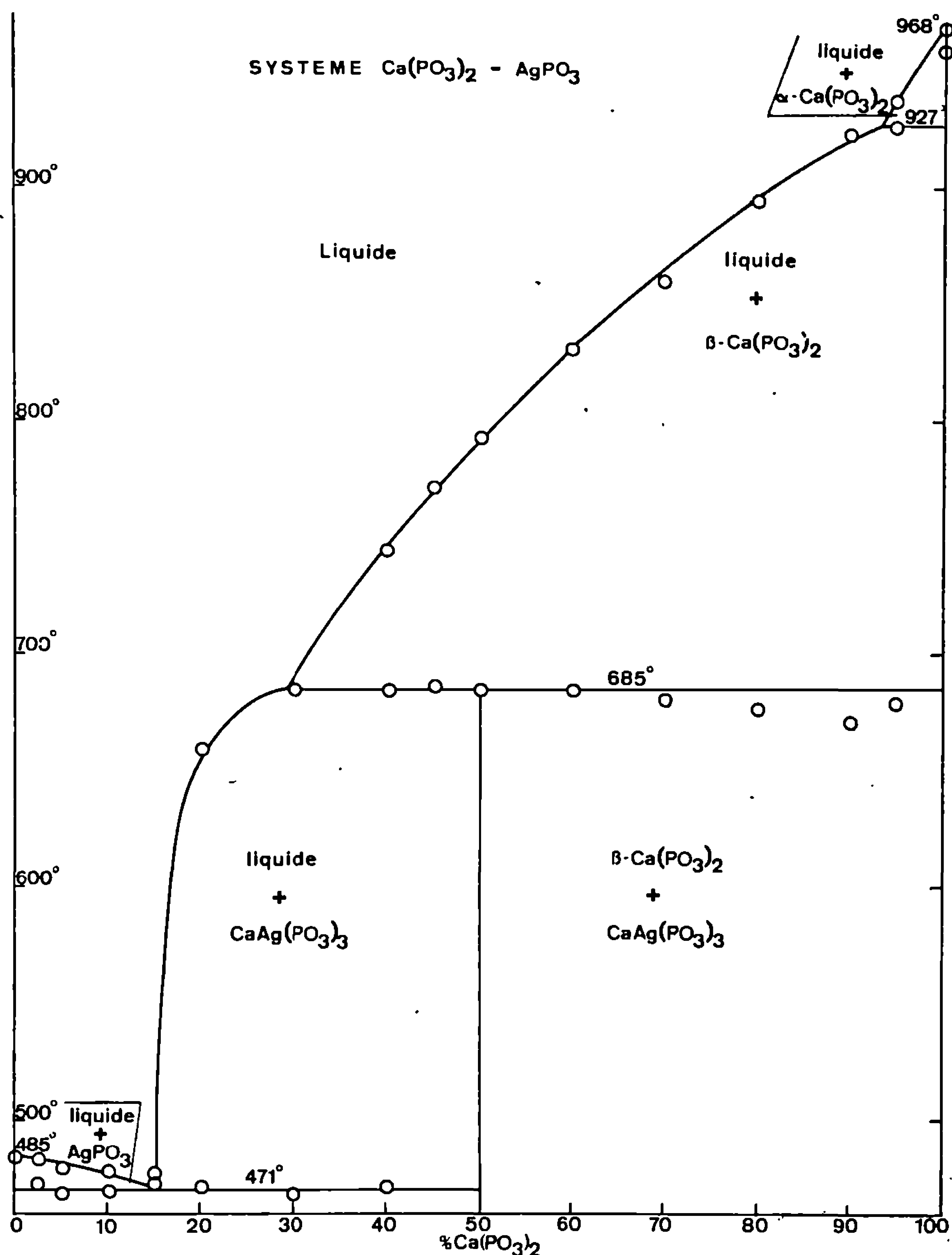
Le diagramme d'équilibre $Ca(PO_3)_2$-$AgPO_3$. — Ce diagramme a été établi par analyse thermique différentielle utilisée en montée de température à la vitesse de 5°/mn. Les échantillons d'analyse étaient constitués par des mélanges finement broyés des deux polyphosphates préalablement

Tableau.

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $CaAg(PO_3)_3$.

h k l.	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	*h k l.*	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
0 1 0.....	7,62	7,62	60	2 0 1.....	2,915	2,914	61
1 0 0.....	6,89	6,89	32	0 1 2.....	2,875	–	0
0 0 1.....	6,64	6,64	11	1 2 1.....	2,858	–	0
0 $\bar{1}$ 1.....	5,47	–	0	1 0 2.....	2,856	–	0
1 1 0.....	5,43	–	0	$\bar{2}$ 1 1.....	2,790	2,790	13
$\bar{1}$ 0 1.....	5,11	–	0	$\bar{1}$ 2 1.....	2,785	–	0
1 $\bar{1}$ 0.....	4,84	–	0	1 $\bar{1}$ 2.....	2,762	–	0
1 1 $\bar{1}$.....	4,73	4,73	10	2 1 1.....	2,744	2,743	23
0 1 1.....	4,64	–	0	0 $\bar{2}$ 2.....	2,736	–	0
1 0 1.....	4,51	–	0	2 2 $\bar{1}$.....	2,725	2,725	23
1 $\bar{1}$ 1.....	3,948	3,936	29	1 2 $\bar{2}$.....	2,720	–	0
$\bar{1}$ 1 1.....	3,880	3,879	29	$\bar{1}$ 1 2.....	2,716	–	0
1 1 1.....	3,820	–	0	2 2 0.....	2,714	–	0
0 2 0.....	3,810	3,808	100	2 $\bar{1}$ 1.....	2,701	–	0
0 $\bar{2}$ 1.....	3,568	–	0	1 1 2.....	2,595	–	0
1 2 0.....	3,507	3,506	26	2 1 $\bar{2}$.....	2,591	–	0
2 0 0.....	3,446	3,445	22	$\bar{2}$ 0 2.....	2,553	–	0
1 2 $\bar{1}$.....	3,419	–	0	0 3 0.....	2,540	2,538	76
0 0 2.....	3,320	3,317	13	0 3 1.....	2,515	–	0
2 1 0.....	3,283	3,280	50	1 3 $\bar{1}$.....	2,494	–	0
0 $\bar{1}$ 2.....	3,246	–	0	1 3 0.....	2,476	2,476	6
$\bar{2}$ 0 1.....	3,226	–	0	2 $\bar{2}$ 0.....	2,422	–	0
2 1 $\bar{1}$.....	3,192	–	0	1 $\bar{2}$ 2.....	2,397	–	0
1 $\bar{2}$ 0.....	3,185	3,184	50	2 2 $\bar{2}$.....	2,364	2,363	10
1 1 $\bar{2}$.....	3,149	–	0	2 2 1.....	2,342	–	0
$\bar{1}$ 0 2.....	3,147	–	0	0 2 2.....	2,321	–	0
0 2 1.....	3,092	–	0	1 $\bar{3}$ 0.....	2,300	–	0
2 $\bar{1}$ 0.....	3,014	3,013	67	3 0 0.....	2,297	2,297	10
1 $\bar{2}$ 1.....	2,966	–	0	2 $\bar{2}$ 1.....	2,289	–	0

recuits à 350°C dans la zone de concentrations riches en $AgPO_3$, à 500°C dans la zone riche en calcium. Ces recuits dont la durée était d'une centaine d'heures étaient entrecoupés de fréquents broyages d'homogénéisation.



La figure donne la représentation graphique du diagramme d'équilibre obtenu.

Un seul composé défini à fusion incongruente apparaît dans ce diagramme : $CaAg(PO_3)_3$. La transformation du polyphosphate de calcium nettement mise en évidence dans la zone comprise entre 90 et 100 % moléculaires de $Ca(PO_3)_2$ se manifeste ici à 927°C alors qu'elle est observée à 960°C sur un échantillon de $Ca(PO_3)_2$ pur.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $CaAg(PO_3)_3$. — Les diagrammes de poudre de ce composé présentent de nombreuses analogies avec les diagrammes obtenus pour les trimétaphosphates de strontium-lithium et de calcium-lithium $SrLi(PO_3)_3$ et $CaLi(PO_3)_3$ [(1), (2)].

A partir de ces analogies une indexation des diagrammes a pu être menée à bien qui conduit pour $CaAg(PO_3)_3$ à une maille triclinique

$$a = 7{,}011\ \text{Å},\quad b = 7{,}799\ \text{Å},\quad c = 6{,}804\ \text{Å};$$
$$\alpha = 100{,}45,\quad \beta = 98{,}34,\quad \gamma = 82{,}13^\circ$$

renfermant deux unités moléculaires.

La Piézoélectricité de ce composé conduit au groupe spatial P 1. Le tableau donne le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce composé.

L'analyse chromatographique de ce sel n'a pas permis de préciser la structure de l'anion phosphorique mais les analogies de mailles et de formules avec $CaLi(PO_3)_3$ et $SrLi(PO_3)_3$ qui sont tous deux des trimétaphosphates conduisent à penser que $CaAg(PO_3)_3$ est également un trimétaphosphate isotype de ces deux sels.

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) Y. HENRY et A. DURIF, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 423.
(2) C. MARTIN et A. DURIF, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 92, 1969, p. 489-490.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, C.N.R.S.*, Cédex 166, 38-*Grenoble-Gare*, *Isère*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle série de composés de formule* $A_{1/2}B_{1/2}Te_3O_8$ *de type structural* $TiTe_3O_8$ (A = Sc, Cr, Fe, Ga, Rh, In, Bi *et* B = Nb, Ta). Note (*) de MM. **Georges Meunier, Jean Galy** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Quatorze nouveaux composés de formule $A_{1/2}B_{1/2}Te_3O_8$ avec A = Se, Cr, Fe, Ga, Rh, In, Bi et B = Nb, Ta ont été préparés et étudiés. Ils cristallisent dans le système cubique avec la structure de $TiTe_3O_8$. Les ions A^{3+} et B^{5+} ont un environnement octaédrique et sont distribués statistiquement dans les sites du titane.

Lors de l'étude des systèmes TeO_2-MO_2 (M = Ti, Zr, Hf, Sn) des phases originales MTe_3O_8 avaient été mises en évidence et leur structure inédite précisée [(1), (2)]. La substitution couplée : $2M^{4+} = A^{3+} + B^{5+}$ conduit à une série de composés originaux $A_{1/2}B_{1/2}Te_3O_8$ de symétrie cubique et de structure $TiTe_3O_8$. Quatorze composés nouveaux ont ainsi été préparés et étudiés pour A = Se, Cr, Fe, Ga, Rh, In, Bi et B = Nb, Ta.

Synthèse. — Les composés ont été préparés par synthèse des oxydes selon la réaction :



$$3\,TeO_2 + 1/4\,A_2O_3 + 1/4\,B_2O_5 \rightarrow A_{1/2}B_{1/2}Te_3O_8.$$

Nous effectuons deux traitements thermiques de 12 h en tubes scellés de « vycor » séparés par un broyage.

Tableau.

Composés.	a (Å) (erreur max. ± 0,003 Å).	d_{exp}. (± 0,04).	d_x.	t (°C) prép.	Couleur.	$r_{B^{5+}}$ (Å) (*).	$r_{A^{3+}}$ (Å) (*).
$Ga_{1/2}Nb_{1/2}Te_3O_8$....	10,956	5,95	5,98	600	Jaune	0,69	0,62
$Ga_{1/2}Ta_{1/2}Te_3O_8$....	10,965	6,37	6,41	600	Jaune très clair	0,68	0,62
$Cr_{1/2}Nb_{1/2}Te_3O_3$....	11,007	5,76	5,81	650	Vert	0,69	0,63
$Cr_{1/2}Ta_{1/2}Te_3O_8$....	11,012	6,22	6,24	650	Marron	0,68	0,63
$Rh_{1/2}Nb_{1/2}Te_3O_8$...	11,014	6,01	6,05	650	Brun noir	0,69	0,68
$Rh_{1/2}Ta_{1/2}Te_3O_8$....	11,018	6,45	6,49	650	» »	0,68	0,68
$Fe_{1/2}Nb_{1/2}Te_3O_8$....	11,027	5,74	5,80	650	Jaune	0,69	0,64
$Fe_{1/2}Ta_{1/2}Te_3O_8$....	11,036	6,16	6,22	650	»	0,68	0,64
$Sc_{1/2}Nb_{1/2}Te_3O_8$....	11,136	5,53	5,58	650	Blanc	0,69	0,81
$Sc_{1/2}Ta_{1/2}Te_3O_8$....	11,150	5,91	5,98	650	Jaune clair	0,68	0,81
$In_{1/2}Nb_{1/2}Te_3O_8$....	11,169	5,84	5,86	650	Blanc	0,69	0,81
$In_{1/2}Ta_{1/2}Te_3O_8$....	11,186	6,19	6,25	650	»	0,68	0,81
$Bi_{1/2}Nb_{1/2}Te_3O_8$....	11,275	6,11	6,14	600	Jaune	0,69	0,96
$Bi_{1/2}Ta_{1/2}Te_3O_8$....	11,289	6,48	6,52	600	»	0,68	0,96

(*) D'après L. H. Ahrens (3).

Analyse radiocristallographique. — Les spectres de diffraction X de ces composés (*fig.* 1) soulignent leur isotypie avec les phases MTe_8O_8. Ils ont été indexés dans le système cubique centré. Le groupe spatial est Ia3.

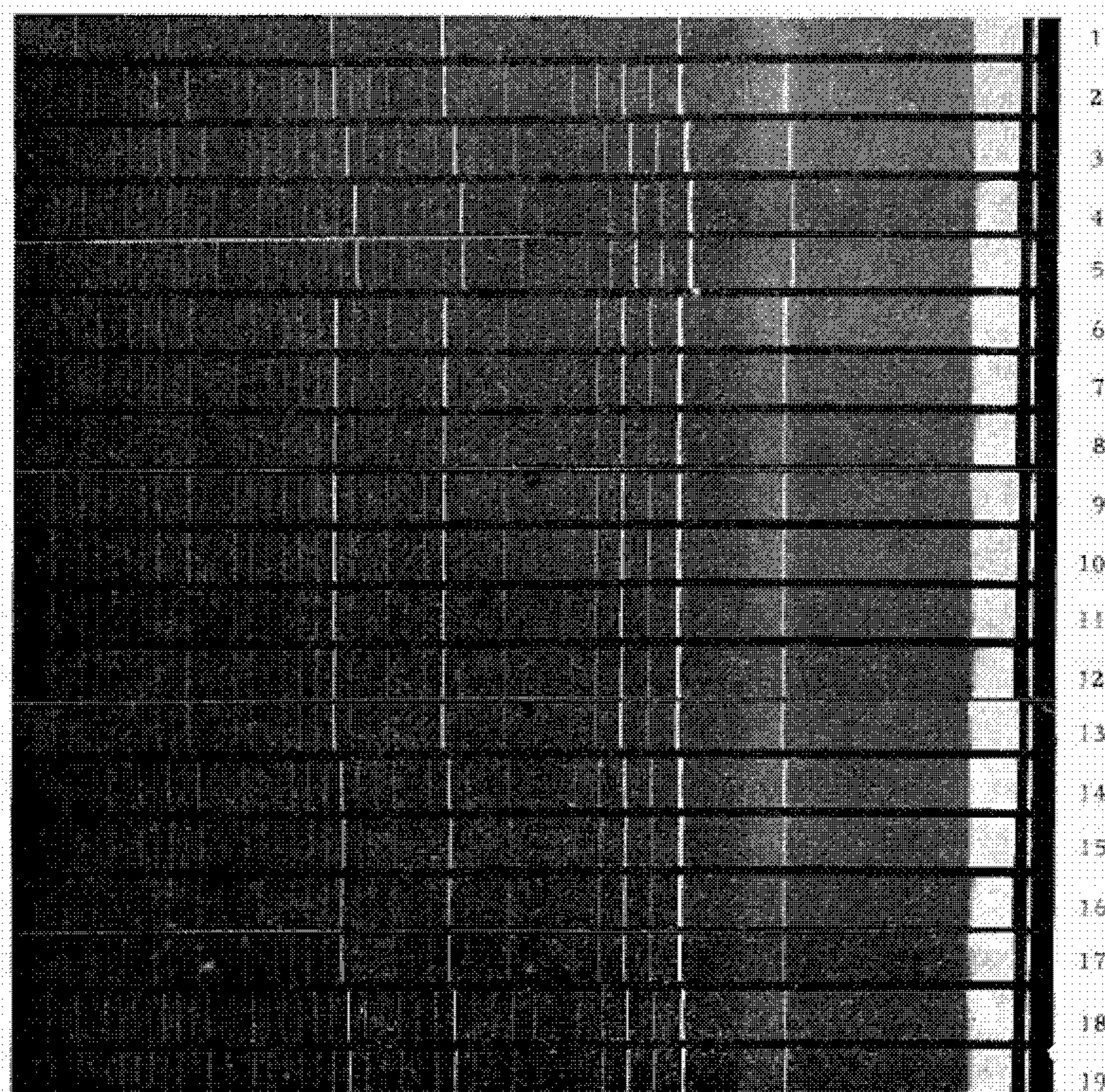


Fig. 1. — Spectres de diffraction X des phases CaF_2, MTe_3O_8 et $A_{1/2}B_{1/2}Te_3O_8$: 1. CaF_2; 2. $TiTe_3O_8$; 3. $SnTe_3O_8$; 4. $HfTe_3O_8$; 5. $ZrTe_3O_8$; 6 à 19 phases $A_{1/2}B_{1/2}Te_3O_8$: 6. Ga, Nb; 7. Ga, Ta; 8. Cr, Nb; 9. Cr, Ta; 10. Rh, Nb; 11. Rh, Ta; 12. Fe, Nb; 13. Fe, Ta; 14. Sc, Nb; 15. Sc, Ta; 16. In, Nb; 17. In, Ta; 18. Bi, Nb; 19. Bi, Ta.

L'ensemble des données cristallographiques apparaît au tableau. Le paramètre croît avec le rayon de l'ion A^{3+}; ainsi qu'on pouvait le prévoir, les ions Nb^{5+} et Ta^{5+} ne l'influencent pratiquement pas.

Structure. — Dans le réseau de $TiTe_3O_8$ l'atome de titane occupe un seul type de site cristallographique à 8 équivalents (8 *a*). L'absence de raie de surstructure dans les spectres des phases $A_{1/2}B_{1/2}Te_3O_8$ implique une répartition statistique de A et B dans ces sites.

Les ions A^{3+} et B^{5+} occupent les sommets d'un petit cube élémentaire de paramètre $a' = a/2$, l'atome de tellure se plaçant sensiblement au centre des faces. Les cations forment ainsi un sous-réseau rappelant celui de CaF_2 (*fig.* 2).

Le réseau anionique de type fluorine est fortement distordu. A et B ont un environnement octaédrique presque parfait; le tellure est situé légè-

rement au-dessus du plan formé par 4 atomes d'oxygène voisins. Une représentation en perspective de la maille $A_{1/2}B_{1/2}Te_3O_8$ est donnée à la figure 2.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — Nous avons réalisé une étude magnétique sur le composé $Fe_{1/2}Ta_{1/2}Te_3O_8$ (*fig.* 3). Ce composé présente un paramagnétisme de Curie-Weiss très proche d'une loi de Curie. La température

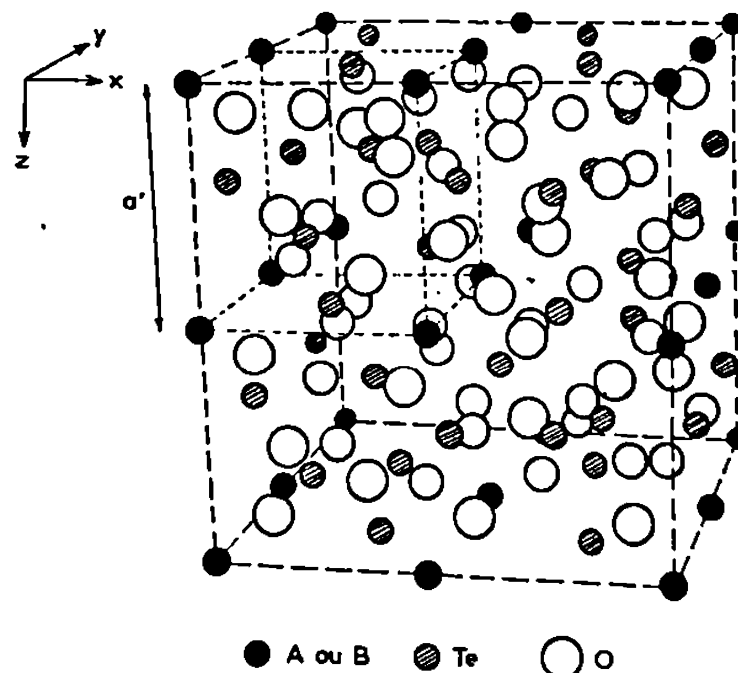


Fig. 2. — Vue en perspective de la structure $A_{1/2}B_{1/2}Te_3O_8$.

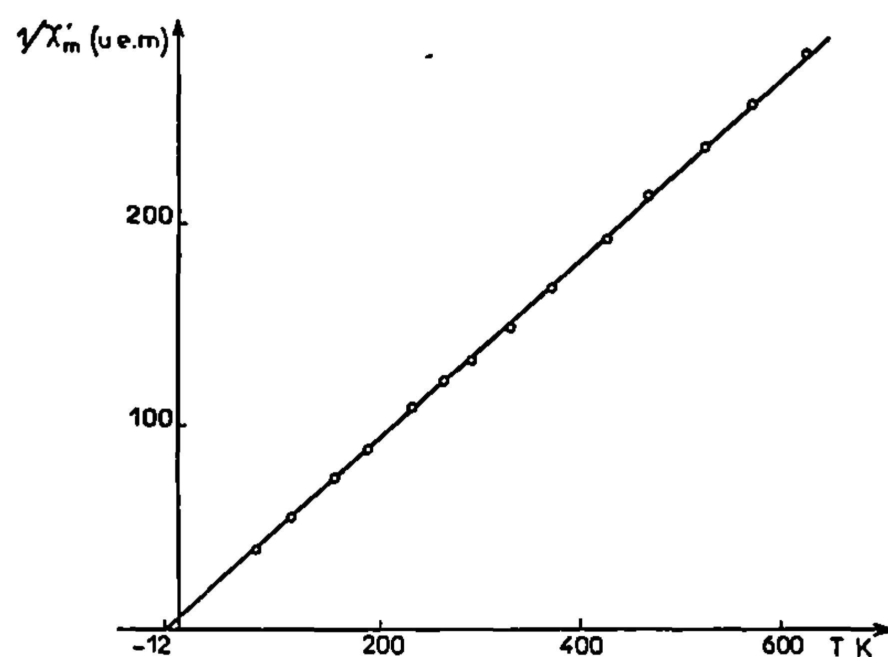


Fig. 3. — Variation de l'inverse de la susceptibilité pour $Fe_{1/2}Ta_{1/2}Te_3O_8$.

peu élevée ($\theta_C = -12^\circ K$) indique que les interactions entre les porteurs de moments sont faibles, résultat qui confirme l'éloignement des atomes de fer les plus proches (5,5 Å environ).

Le moment effectif par atome-gramme Fe^{3+} $p = 6{,}03\ \mu_B$, est voisin de la valeur théorique pour la seule contribution de spin ($p = 5{,}92\ \mu_B$).

CONDITIONS D'EXISTENCE. — *Stabilité du degré d'oxydation.* — Selon les conditions expérimentales le tellure + IV peut être réduit à l'état élémentaire ou être oxydé au degré + VI. C'est ainsi que le composé $Sb_{1/2}Ta_{1/2}Te_3O_8$ n'a pu être isolé, un dépôt de tellure résultant de la réaction d'oxydo-

réduction : $2\,Sb^{3+} + Te^{4+} \rightarrow 2\,Sb^{5+} + Te$. Un phénomène analogue apparaît lors de l'étude du système UO_2-TeO_2 [4].

Il est donc indispensable que les ions A^{3+} et B^{5+} possèdent un degré d'oxydation très stable.

Taille des ions B^{5+}. — Au degré d'oxydation + V nous avons envisagé uniquement pour le moment les éléments VA. Le vanadium ne donne pas la phase étudiée, son rayon ionique ($r_{V^{5+}} = 0{,}59$ Å) étant trop faible. De toute manière, V^{5+} ne possède pas de tendance marquée à un environnement octaédrique régulier, comme l'ont montré de nombreuses études consacrées aux bronzes de vanadium [5].

Taille des ions A^{3+}. — Le choix des éléments trivalents est limité par la stabilité du degré d'oxydation 3+. Le rayon ionique minimal est, semble-t-il, 0,62 Å (Ga^{3+}), l'ion Al^{3+} s'excluant par exemple. Le rayon ionique maximal est 0,96 Å (Bi^{3+}). Aucun ion lanthanide n'a pu être introduit dans la structure étudiée.

Formation de verres. — La plupart des composés $A_{1/2}B_{1/2}Te_3O_8$ ont la propriété de former des verres lorsqu'ils sont portés à fusion et soumis à une trempe.

L'étude des 14 phases inédites $A_{1/2}B_{1/2}Te_3O_8$ de type $TiTe_3O_8$ a donc permis de définir leurs conditions d'existence, en particulier la taille des ions A^{3+} ou B^{5+} susceptibles de convenir à cette famille structurale.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) J. Galy et G. Meunier, *Comptes rendus*, 268, 1969, p. 1249.
(2) G. Meunier et J. Galy, *Acta Cryst.* (sous presse).
(3) L. H. Ahrens, *Geochim et Cosmochim. Acta*, 2, 1962, p. 155.
(4) J. Galy et G. Meunier, *Acta Cryst.* (sous presse).
(5) J. Galy, M. Pouchard, A. Casalot et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 90, 1967, p. 544.

(Laboratoire de Chimie minérale structurale
de la Faculté des sciences de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération*
33-*Talence, Gironde.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la complexation des alcoylchlorogallium* (Cl_nGaR_{3-n}) *par la triéthylamine : Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. **Raymond Haran** et **Jean-Pierre Laurent**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'étude des conditions de formation des composés d'addition équimoléculaires entre les alcoylchlorogallium (Cl_nGaR_{3-n} avec n = 0, 1, 2 ou 3) et la triéthylamine $(C_2H_5)_3N$ a été réalisée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. En aucun cas cette formation n'intervient au terme d'une réaction complète. Il apparaît cependant que le degré de dissociation est sous la dépendance étroite du nombre d'atomes de chlore fixés sur l'accepteur, le composé formé par le trichlorure de gallium étant le plus stable.

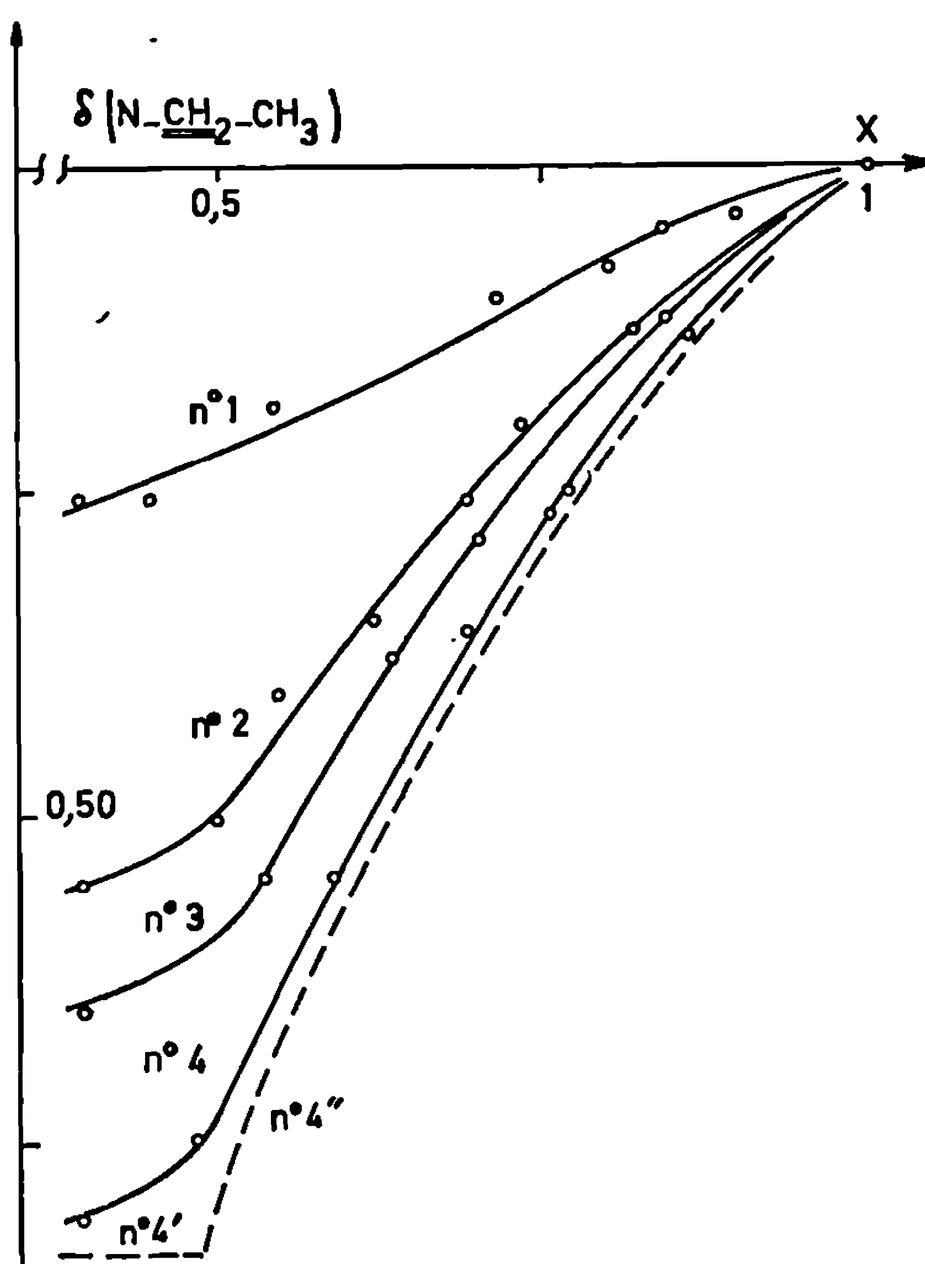
S'il est bien connu que le trichlorure de gallium et les trialcoylgallium [même relativement lourds comme $(C_4H_9)_3Ga$] sont susceptibles de former des composés d'addition avec les bases de Lewis usuelles [(1), (2), (3), (4)], on ne sait pratiquement rien des capacités d'accepteur du gallium engagé dans les édifices non symétriques $ClGaR_2$ et Cl_2GaR. Nous avons donc entrepris une étude des systèmes formés par les quatre composés Cl_nGaR_{3-n} ($n = 0$, 1, 2 ou 3 et $R = C_4H_9$) avec une amine tertiaire, la triéthylamine.

Une étude préliminaire réalisée en appliquant la méthode des variations continues aux mesures d'effet Faraday nous a permis de conclure à l'existence, en solution et au voisinage de la température ambiante, des seuls composés équimoléculaires $(C_2H_5)_3N.GaCl_nR_{3-n}$ dont nous avons ensuite étudié les conditions de formation à l'aide de la résonance magnétique nucléaire. Pour ce faire nous avons envisagé des mélanges renfermant des proportions variables de triéthylamine et de composé Cl_nGaR_{3-n} en solution dans le cyclohexane ou le chloroforme. Les spectres de ces mélanges présentent tous, pour ce qui est de la partie correspondant aux protons des groupements $N{-}C_2\underline{\underline{H}}_5$, un seul ensemble, triplet-quadruplet. Ceci indique que, dans les conditions utilisées, un échange rapide des noyaux H^1 s'effectue entre les formes libre et complexée de l'amine. Dans ces conditions, le déplacement chimique observé (δ) pour un type donné de noyaux ($N{-}C\underline{\underline{H}}_2{-}C$ ou $N{-}C{-}C\underline{\underline{H}}_3$) est égal à la moyenne pondérée des déplacements qu'ils présenteraient dans la base libre (δ_a) et complexée (δ_c) envisagées séparément et peut être représenté par l'expression

$$\delta = \frac{\delta_c}{2}\,\frac{1}{X}\left[1-\sqrt{\left(1-\frac{4KX(1-X)}{1+K}\right)}\right] \quad [(4), (5), (6)],$$

en prenant pour origine des déplacements celui de l'amine libre ($\delta_a = 0$) et en désignant par K la constante de formation du composé, par X et $1 - X$ les fractions molaires de, respectivement, la triéthylamine et l'alcoylchlorogallium initialement présents dans le mélange. L'analyse

des résultats s'effectue en recherchant les valeurs numériques de δ_c et K qui, portées dans cette relation, conduisent à des valeurs de δ en accord avec les valeurs expérimentales. A titre d'exemple, nous avons reproduit dans la figure, d'une part, les valeurs expérimentales (cercles) des déplacements des noyaux $N-\underline{\underline{CH_2}}-CH_3$ en fonction de X et, d'autre part,



les courbes théoriques (traits pleins) obtenues à l'aide de la relation précédente et des valeurs optimales des paramètres δ_c et K et ce pour les divers systèmes énumérés dans le tableau. Des courbes semblables mais de plus faible amplitude sont obtenues pour les noyaux $N-CH_2-\underline{\underline{CH_3}}$.

Il est intéressant de noter la forme en « S » de toutes les courbes obtenues, caractéristique d'une réaction incomplète. Pour une réaction complète, on observerait, en effet, suivant que l'on se trouve en présence d'un excès de donneur ou d'accepteur, deux courbes (n°s 4′ et 4″) se rejoignant en un point anguleux pour X = 0,5.

Le caractère incomplet de la complexation est manifeste à l'examen des valeurs de la constante de formation K indiquées dans le tableau avec les paramètres caractéristiques de la résonance des noyaux H^1 de l'amine complexée.

Ces divers résultats appellent les remarques suivantes :

– en aucun cas la réaction de formation du composé $(C_2H_5)_3N.GaCl_nR_{3-n}$ n'est complète mais, compte tenu de l'évolution relativement importante de la constante K, il paraît cependant difficile de ne pas distinguer à ce

TABLEAU.

			N—CH$_2$—CH$_3^*$.		
N°	Composé.	K.	δ(CH$_3$).	δ(CH$_2$).	Δ.
1.......	$R_3N \rightarrow GaR'_3$	8 ± 2	+0,29	—1,33	1,62
2.......	$R_3N \rightarrow GaR'_2Cl$	25 ± 5	+0,18	—1,64	1,82
3.......	$R_3N \rightarrow GaR'Cl_2$	45 ± 5	+0,10	—1,76	1,86
4.......	$R_3N \rightarrow GaCl_3$	60 ± 10	+0,01	—1,87	1,88
5.......	R_3N	-	+0,49	—1,02	1,51

R = C_2H_5, R′ = C_4H_9; δ en parties par million par rapport à $C_6\underline{\underline{H}}_{12}$;
Δ = δ(CH_3) — δ(CH_2); K : constante d'équilibre.

point de vue le composé alcoylé (n° 1) des composés chlorés (n°s 2, 3 et 4);

– l'évolution de la constante K que nous observons ici se fait d'ailleurs dans un sens conforme au jeu des électronégativités puisqu'elle augmente en fonction du nombre d'atomes de chlore fixés sur l'accepteur;

– la complexation s'accompagne d'une diminution notable des constantes d'écran des noyaux H^1 présents dans le donneur. Cet effet, comme on pouvait le penser, est plus important pour les noyaux N—C$\underline{\underline{H}}_2$—C— que pour les noyaux N—C—C$\underline{\underline{H}}_3$. On note à ce propos que le déplacement interne présente une évolution apparemment semblable à celle de la constante K. Ceci tiendrait à confirmer les propos de certains auteurs [7] suivant lesquels le déplacement interne des noyaux $\underline{\underline{H}}^1$ d'un groupement $C_2\underline{\underline{H}}_5$—X serait lié directement à l'électronégativité de l'atome X et pourrait, dans le cas où X serait engagé dans une liaison de coordination, être considéré comme une mesure de la force de cette liaison. Ce critère ne semblerait cependant avoir qu'une valeur limitée d'ordre plutôt qualitatif [*cf.* par exemple, référence [1]]. Il n'apparaît pas d'ailleurs que, dans notre cas, une relation quantitative simple puisse être établie entre les variations de cette grandeur et celle de la constante K.

Nous signalerons enfin qu'à basse température (— 70°C), nous n'avons observé, pour les systèmes $(C_2H_5)_3N$, $(C_4H_9)_3Ga$ et $(C_2H_5)_3N$, $(C_4H_9)_2Cl$ Ga, qu'un *seul* ensemble triplet-quadruplet, même en présence d'un excès de donneur, l'abaissement de température ne s'accompagnant pas, par ailleurs, d'une modification sensible de la largeur des raies de résonance. Cette observation rejoint celle déjà faite par de Roos et Oliver [3] à propos du système $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_3Ga$. Ce rapprochement permet sans doute de penser que, dans les deux cas, le même processus est responsable de l'échange, soit



$$R_3N^* + R_3N.GaR'_3 \rightarrow R_3N^*.GaR'_3 + R_3N,$$

ce mécanisme serait d'ailleurs favorisé ici par la présence d'amine libre résultant du caractère incomplet de la réaction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les chloroalcoylgallium ont été préparés suivant des méthodes décrites dans la littérature [(8), (9), (10)]. Les spectres de résonance des noyaux H^1 ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe opérant à 60 MHz, le cyclohexane étant utilisé comme étalon interne.

(Recherche effectuée dans le cadre de la R. C. P. n° 47 du C.N.R.S.)

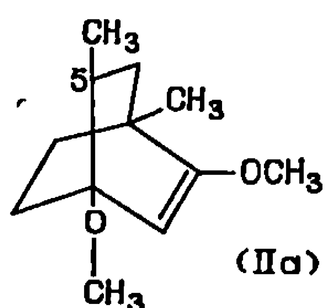
(*) Séance du 8 juin 1970.

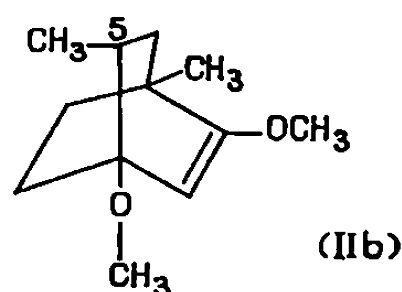
(1) N. N. GREENWOOD et T. S. SRIVASTAVA, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 703.
(2) G. E. COATES, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2003.
(3) J. B. DE ROOS et J. P. OLIVER, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1741.
(4) R. HARAN, J. P. LAURENT et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 593.
(5) G. MAVEL, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 37.
(6) E. GORE et S. S. DANYLUK, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 89.
(7) B. P. DAILEY et J. N. SHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3977 et T. D. COYLE et F. G. A. STONE, *Ibid.*, 83, 1961, p. 4138.
(8) R. HARAN et J. P. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3454.
(9) J. J. EISCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3830.
(10) H. SCHMIDBAUR et W. FINDEISS, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 752.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

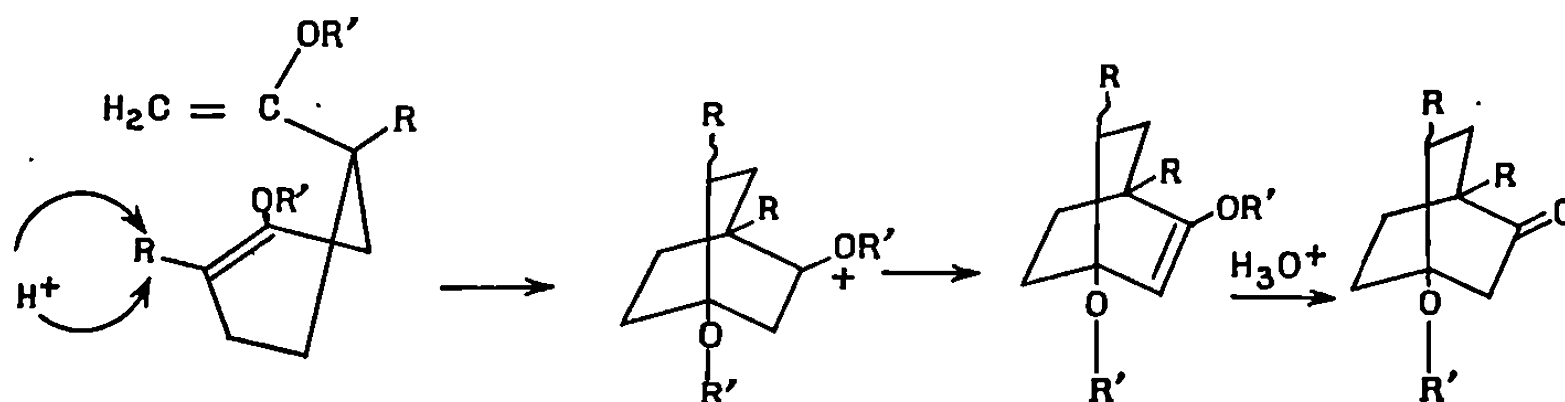
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du diméthyl-1.5 diméthoxy-2.4 bicyclo-(2.2.2) octène-2. Application à la préparation de deux isomères de la diméthyl-1.5 méthoxy-4 bicyclo-(2.2.2) octanone-2.* Note (*) de MM. **Richard Freze, Gilbert Peiffer** et **André Guillemonat**, présentée par M. Georges Champetier.

La séparation des isomères « syn » et « anti » ([1]) de la diméthyl-1.5 méthoxy-4 bicyclo-(2.2.2) octanone-2 a pu être réalisée par action de l'orthoformiate de méthyle à 70°C, qui conduit au mélange d'éthers d'énols correspondants (II *a*) et (II *b*) séparables par distillation. L'hydrolyse de ces éthers d'énols permet d'obtenir les deux bicyclo-octanones isomères.





Les dialcoyls-1.5 alkoxy-4 bicyclo-(2.2.2) octanones-2 peuvent être synthétisées suivant deux méthodes [([2]), ([3])], dont l'étape finale identique est la cyclisation en milieu acide d'un alkoxy-1 diméthyl-2.4 (alkoxy-1 vinyl)-4 cyclohexène-1 :

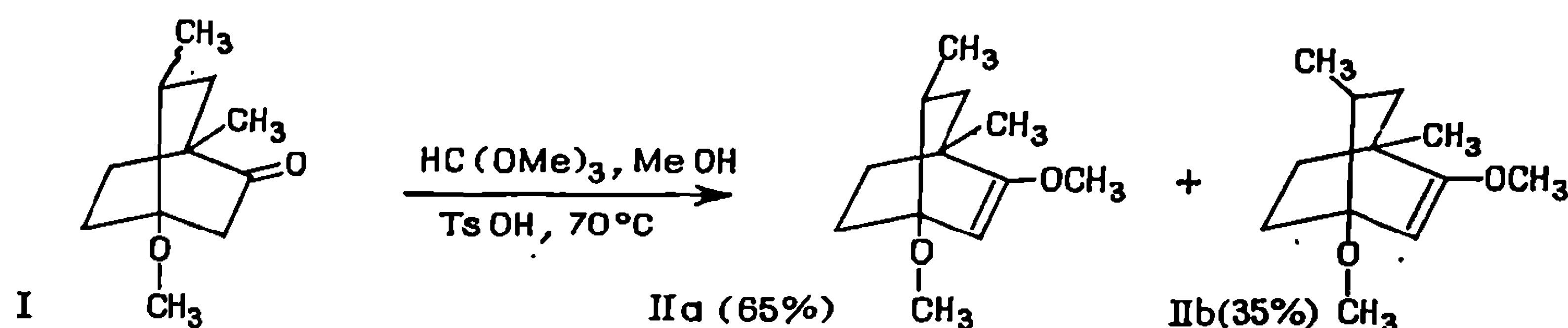


Suivant que l'approche du proton se fait par dessous ou par dessus, le méthyle fixé sur le carbone 5 sera en position « syn » ou « anti ». Il est à remarquer que l'approche par dessous est plus favorisée, car l'encombrement stérique est moindre. Ces isomères n'ont pu être cependant mis en évidence par les techniques chromatographiques.

Des études faites par Russel ([4]) en RPE sur la semi-dione dérivée de (I) montrent que le méthyle porté par le carbone 5 est « syn » par rapport au carbonyle. Cependant, la complexité du spectre RMN de (I) dans la région des méthyles laisse prévoir la possibilité de deux isomères.

Par action de l'orthoformiate de méthyle sur (I) à 70°C, nous avons obtenu un mélange d'éthers d'énol (II *a*) et (II *b*), correspondants aux

isomères « syn » et « anti », lesquels ont été mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse et séparés par distillation.



La position du méthyle fixé sur le carbone 5 a pu être déterminée par RMN (tableau). En effet, lorsque ce dernier est « syn » par rapport à la double liaison (composé II *a*), il se trouve juste au-dessus du cône d'anisotropie créé par cette dernière et de ce fait, subit un effet de blindage important [(5), (6), (7)].

Pour l'isomère « anti » [composé (II *b*)], cet effet ne se produit pas. On observe

$$\delta CH_3 \text{ « anti »} - \delta CH_3 \text{ « syn »} = 0,19.10^{-6}.$$

Les spectres de masse des deux isomères sont identiques et présentent outre le pic moléculaire, deux pics principaux aux masses : 196 : M^+; 154 : $(C_9H_{14}O_2)^+$ et 139 : $(C_8H_{11}O_2)^+$.

L'hydrolyse acide de (II *a*) et (II *b*) permet de passer aux isomères cétoniques correspondants (I *a*) et (I *b*).



Des études en RMN et en spectrométrie de masse sur ces cétones ainsi que sur des dérivés partiellement deutériés sont actuellement en cours.

TABLEAU.

Composés.	Glissements chimiques × 10^6 δH.				
	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*
CH3 (b), CH3 (a), OCH3 (d), H (e), CH3 (c)	1,0 s	0,70 d J = 6,1 Hz	3,20 s	3,46 s	4,61 s
(b) CH3, CH3 (a), OCH3 (d), H (e), CH3 (c)	0,96 s	0,89 d J = 6,0 Hz	3,13 s	3,36 s	4,77 s

s : singulet; d : doublet.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Préparation des éthers d'énol.* — Dans un ballon de 100 cm³, muni d'un réfrigérant, on introduit 20 g (0,11 mole) de (I), 14,8 cm³ (0,135 mole) d'orthoformiate de méthyle, 13,5 cm³ de méthanol et quelques cristaux d'acide paratoluènesulfonique. Le ballon est placé pendant 6 h dans un bain de glycol à 70°C. Deux distillations sont ensuite nécessaires pour séparer les produits. Leurs constantes physiques sont :

	É (°C/mmHg).	Pureté %.
(II *a*)	72/2	97-98
(II *b*)	79/2	90-91

Ces composés présentent en infrarouge les bandes caractéristiques des éthers d'énol à 3 000, 1630, 1230 et 1210 cm^{-1}.

Hydrolyse des éthers d'énols. — A 5 cm³ d'éther d'énol, on ajoute 20 cm³ d'eau acidulée par 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange est agité énergiquement pendant 8 h; on extrait 3 fois avec 20 cm³ d'éther, lave à l'eau, avec une solution saturée de NaCl, sèche sur $MgSO_4$, évapore et distille le résidu sous pression réduite. On obtient les bicyclo-(2.2.2) octanones-2 avec des rendements quantitatifs.

Propriétés physiques :

	É (°C/mmHg).	n_D.	d_4.
(I *a*)	56/0,1	$1,4780^{19}$	$1,023^{24}$
(I *b*)	56/0,1	$1,4790^{19}$	$1,023^{24}$

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) L'appellation « syn » ou « anti » se réfère à la position du méthyle en C⁵ par rapport au carbonyle dans (I) ou par rapport à la double liaison dans (II).

(2) K. I. MORITA, M. NISHIMURA et Z. SUZUKI, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 533.

(3) G. PEIFFER, R. FREZE et A. GUILLEMONAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4117.

(4) G. A. RUSSEL et K. Y. CHANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4381.

(5) R. R. FRASER, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 78.

(6) K. TORI, Y. TAKANO et K. KITAHONOKI, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 2798.

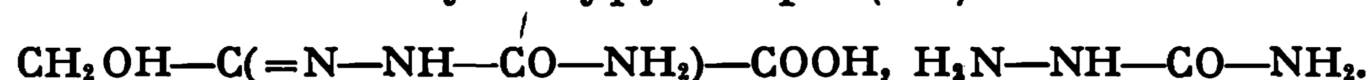
(7) GURUDATA et J. B. STOTHERS, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 3515.

(École de Chimie et Institut Universitaire de Technologie, traverse de la Barasse, 13-Marseille, Bouches-du-Rhône.)

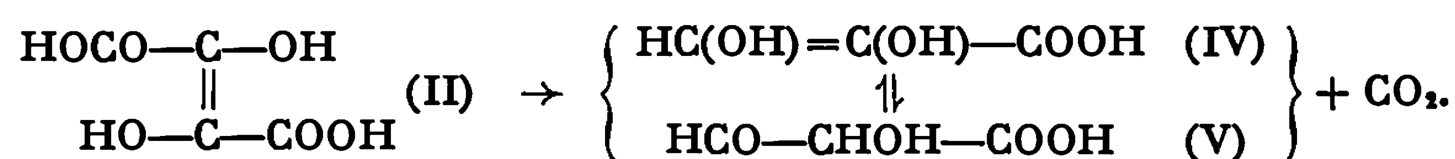
CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de formation de disemicarbazones par action du chlorure de semicarbazonium sur certaines acyloïnes* $R_1-CO-CHOH-R_2$. Note de Mme DANIÈLE FLEURY et M. MAURICE-BERNARD FLEURY présentée par M. Georges Champetier.

L'étape *déterminante* de la réaction serait une tautomérie imino-èneamine, très influencée par délocalisation dans le cas où $R_2 = COOH$.

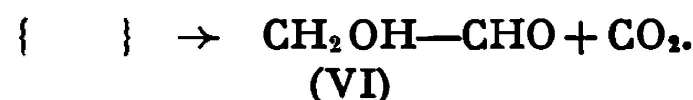
1. CAS DE L'ACIDE OXALOGLYCOLIQUE (I) $R_1 = R_2 = COOH$. — En faisant réagir le chlorure de semicarbazonium sur l'acide dihydroxyfumarique (II) tautomère de (I), Fenton [(1), (2)] pensait obtenir le sel de la semicarbazone de l'acide hydroxypyruvique (III) :



Cette hypothèse ne peut être retenue puisqu'on a montré (3) que la décarboxylation de (II), conduisait dans une première étape, non pas à (III), mais à un mélange en équilibre de ses tautomères : l'acide dihydroxyacrylique (IV) et le semialdéhyde tartronique (V) :



Suivi de :



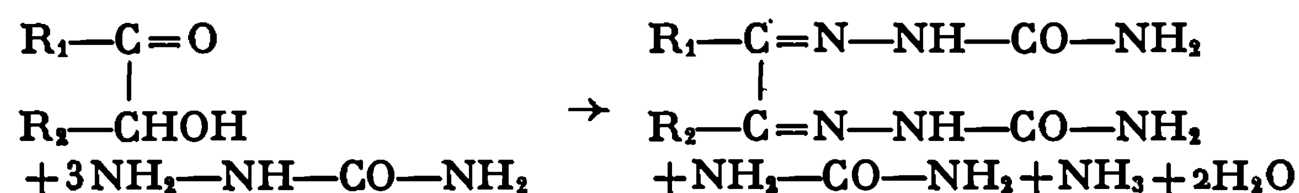
Plus récemment, (4), on a envisagé, sans proposer de mécanisme, que le produit obtenu soit la disemicarbazone du semialdéhyde mésoxalique $HCO-CO-COOH$ (VII).

Pour justifier la formation de la disemicarbazone de (VII) on peut envisager :

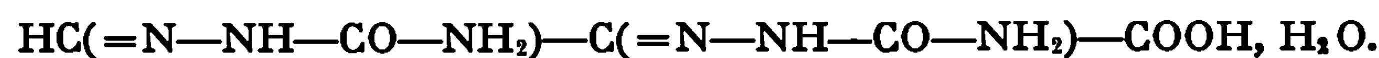
— une oxydation par l'air de (IV), qui est un réducteur (il donne une vague anodique au polarographe). Cette hypothèse est infirmée puisque la réaction se produit aussi bien en atmosphère inerte;

— une dismutation de (IV) en acide glycérique $CH_2OH-CHOH-COOH$ et (VII). Le rendement en disemicarbazone de (VII) étant au moins égal à 65 %, cette hypothèse ne peut être retenue;

— enfin, une action de la semicarbazide sur les acyloïnes comparable à celle de la phénylhydrazine dans la formation des osazones (5) à (8) :



2. Bilan réactionnel. — Dans une solution 0,1 M en chlorure de semicarbazonium et 0,02 M en (II), il apparaît lentement de belles formations cristallines blanches, en oursins. L'analyse du produit correspond à la formule

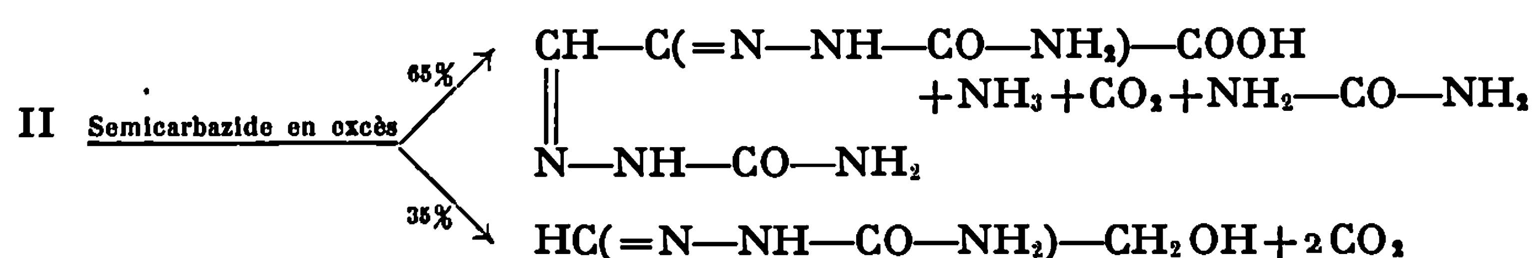


HC(=N—NH—CO—NH_2)—C(=N—NH—CO—NH_2)—COOH, H_2O.

Dans le filtrat, on peut caractériser : l'ammoniaque, par potentiométrie, à raison de 0,65 mole par mole de (II) initiale; la semicarbazone de (VI), terme ultime de décarboxylation, par polarographie; enfin l'urée, par la méthode de Fosse [9].

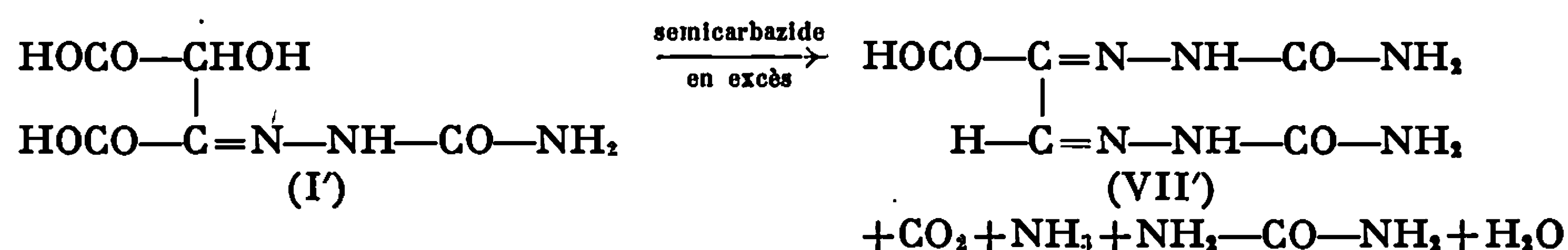
De plus, si la réaction est effectuée dans un vase hermétique balayé par un courant d'azote, on peut recueillir 1,3 mole de CO_2 par mole de (II) initiale.

Ces résultats s'accordent avec le bilan réactionnel suivant :



Pour s'assurer que la semicarbazone insoluble recueillie était bien celle de (VII), le semialdéhyde mésoxalique a été préparé par oxydation par l'iode du mélange en équilibre { (IV) ⇌ (V) }. L'identité des deux semicarbazones est évidente si l'on compare les résultats donnés par l'analyse, l'étude polarographique et spectrophotométrique de leurs solutions après dissolution en milieu alcalin, l'analyse de leurs sels d'ammonium.

3. Étude cinétique de la réaction de formation de la disemicarbazone de (VII). — La première étape de la réaction de la semicarbazide sur (II) consiste en la formation de (I') [[10], [11]]. En partant de (I) plutôt que de (II), on facilite donc l'étude cinétique, en supprimant la tautomérie préalable (II) ⇌ (I). La réaction a été suivie par spectrophotométrie ultraviolette sur une solution 10^{-3} M en (I) et 10^{-1} M en chlorure de semicarbazonium à pH 2,50. (I') présente une bande à 253 mμ ($\varepsilon = 12\,000$), (VII') absorbe à 292 mμ ($\varepsilon = 15\,000$). On trouve que le rendement en (VII') est de 100 % et que la vitesse de la réaction



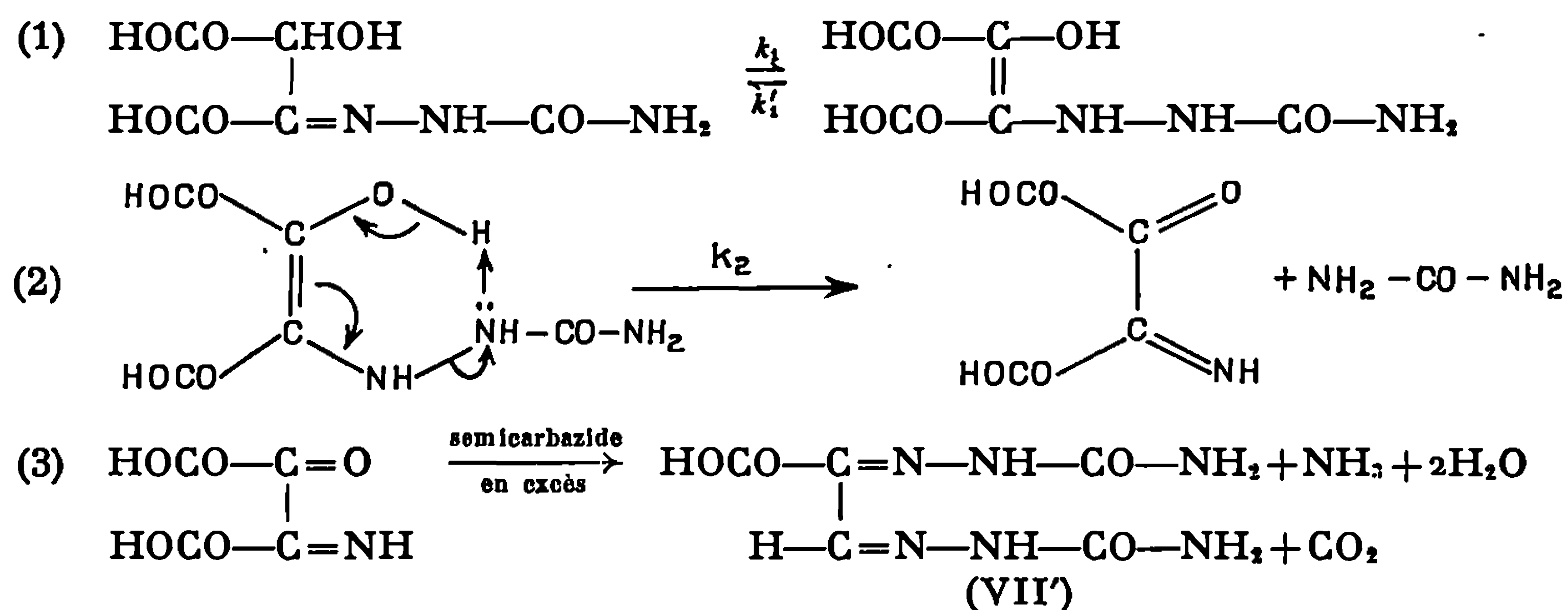
est de la forme $d[\text{VII}']/dt = k[\text{I}']$.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus à 25 °C :

pH.............	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50	2,75	3,35	3,75
$10^2\,k$mn^{-1}........	0,41	0,46	0,53	0,80	0,75	0,60	0,40	0,28

La réaction n'intervient pratiquement plus à pH > 4,00. A pH 2,50 et à 40°C, on trouverait $k = 4{,}6.10^{-2}$ mn^{-1}. On en déduit $\Delta E = 16$ kcal.mole^{-1}.

4. ESSAI D'INTERPRÉTATION. — Ces résultats sont compatibles avec le mécanisme suivant dans lequel l'étape *déterminante* serait une tautomérie imino-èneamine, suivie d'étapes rapides :



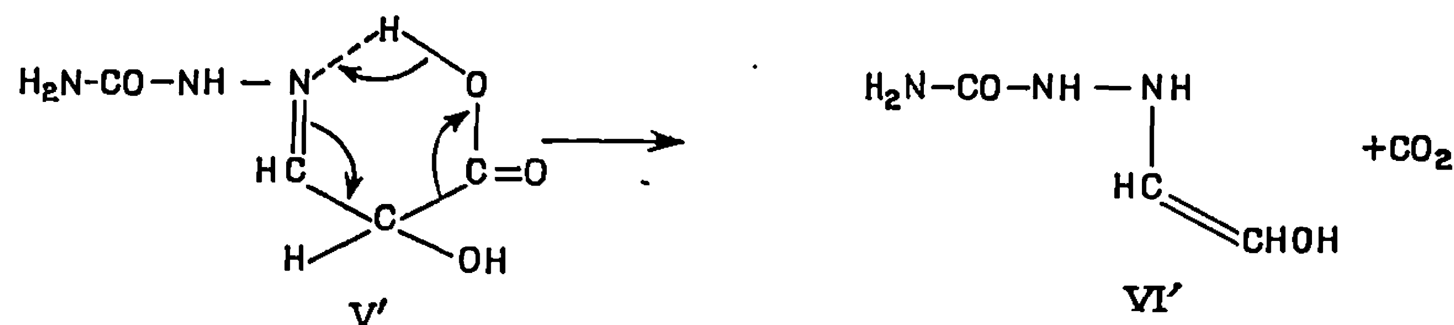
En effet, en appliquant à l'èneamine le principe de l'état stationnaire, on justifie l'ordre un par rapport à (I'), à condition d'avoir $k_2 \gg k'_1$.

5. CAS DU SEMIALDÉHYDE TARTRONIQUE $R_1 = H$; $R_2 = COOH$. — Rien ne permet de préciser à quel moment intervient la décarboxylation; pour élucider ce point, on a étudié l'action d'un excès de semicarbazide sur le mélange (IV) (20 %) ⇌ (V) (80 %) obtenu par décarboxylation préalable de (II).

Dans ce cas, il apparaît 70 % de (VI') et 30 % de (VII'). On a toujours $d[\mathrm{VII'}]/dt = k[\mathrm{V'}]$, k étant beaucoup plus élevé que si l'on part de (II) : 15.10^{-2} mn^{-1}, à pH 2,75 et à 25°C.

Ces résultats montrent que (V') doit évoluer suivant deux réactions concurrentes intervenant dans les proportions respectives de 70 et 30 % :

1° Décarboxylation en (VI') :



2° Tautomérie imino-émeamine, étape déterminante dans la formation de (VII').

Il est donc bien établi que, dans la formation de (VII') à partir de (I), la décarboxylation est *consécutive* à l'étape *déterminante* (1) :

6. SPÉCIFICITÉ DE LA RÉACTION DE FORMATION DE LA DISEMICARBAZONE A PARTIR D'UNE ACYLOÏNE $R_1-CO-CHOH-R_2$. — La réaction ne se produit pas dans le cas de l'acide hydroxypyruvique (III) ($R_1 = COOH$; $R_2 = H$); par contre, elle se produit dans le cas des acides β cétoniques tricondensés tautomères qu'il peut donner ([3]). Elle est donc spécifique des acyloïnes du type R—CO—CHOH—COOH. Le carboxyle interviendrait essentiellement en stabilisant l'èneamine intermédiaire par délocalisation. Dans une prochaine Note, on envisagera l'effet mésomère obtenu dans le cas où $R_1 = R_2 = C_6H_5$.

(*) Séance du 25 mai 1970.

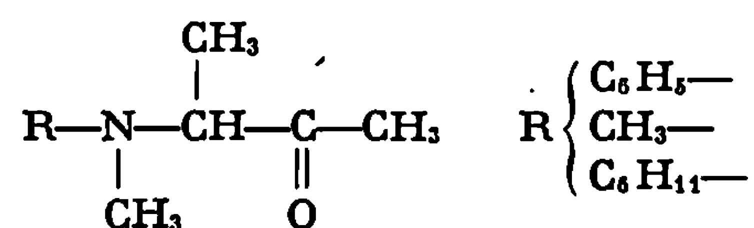
([1]) H. J. FENTON, *Trans.*, 87, 1905, p. 806.
([2]) H. J. FENTON, *J. Chem. Soc.*, London, 101, 1912, p. 1579.
([3]) M. B. FLEURY, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 55.
([4]) DICKENS et WILLIAMSON, *Biochem. J.*, 68, 1958, p. 74.
([5]) F. WEYGAND et M. RECKHAUS, *Chem. Ber.*, 82, 1949, p. 438.
([6]) F. WEYGAND, M. SIMON et J. F. KLEBE, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1567.
([7]) H. SIMON, K. D. KEIL et F. WEYGAND, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 17.
([8]) M. M. SHEMYAKIN, V. I. MAIMINO, K. M. ERMOLAEV et E. M. BAMBAS, *Tétrahedron*, 1965, p. 2771.
([9]) FOSSE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1906, p. 1005.
([10]) Dans ce travail les semicarbazones sont désignées par le même chiffre que l'acyloïne correspondante, affecté de l'exposant '.
([11]) D. FLEURY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 370.

(*Laboratoire de Chimie IV*
de la Faculté des Sciences de Paris,
Bât. F,
9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie générale*
de la Faculté des Sciences
de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan*,
Seine-Maritime.)

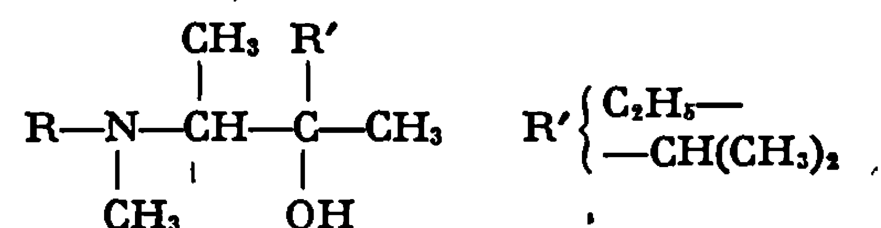
CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination de la configuration des α-amino-alcools résultant d'induction asymétrique 1-2 dans quelques α-amino-cétones.* Note (*) de M[lle] MARIE-THÉRÈSE MAURETTE, MM. ANTOINE GASET et ARMAND LATTES, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons déterminé la configuration d'α-aminoalcools obtenus par action de composés organomagnésiens sur des α-aminocétones ayant un atome de carbone asymétrique entre les deux fonctions. Les aminoalcools de configuration RR sont obtenus dans tous les cas avec des aminocétones fortement basiques, et de manière privilégiée seulement lors de l'utilisation du benzène comme solvant avec les amino-cétones aromatiques. Pour ces dernières, l'utilisation de THF ou de triéthylamine inverse les proportions de diastéréoisomères.

Dans une Note précédente (1) concernant l'action des magnésiens sur des α-aminocétones :



et conduisant aux aminoalcools :



nous avons indiqué les deux faits principaux suivants :

1° Pour l'aminocétone où $R = C_6H_5—$, il y a une inversion dans la configuration des produits d'addition, par changement de solvant. Les aminoalcools diastéréoisomères A et B ont été différenciés par chromatographie en phase vapeur : le composé que nous avons appelé A ayant le temps de rétention le plus faible.

2° Pour les deux autres aminocétones, l'addition est stéréospécifique et le solvant n'a aucune influence sur la nature du diastéréoisomère obtenu.

La détermination exacte des configurations restait à résoudre. C'est cette détermination réalisée pour $R' = C_2H_5—$ et étendue aux autres amino-alcools que nous rapportons ici. A cette fin, plusieurs procédés ont été utilisés, nécessitant la synthèse stéréospécifique de composés de référence et leur comparaison aux substances A et B obtenues.

1. SYNTHÈSE D'α-AMINOALCOOLS. — *a. A partir des bromhydrines de configuration* RR *et* RS (2). — Nous avons préparé ces bromhydrines, par action du N-bromosuccinimide sur les méthyl-3 pentène-2 *cis* et *trans*, en solution aqueuse, ce qui conduit respectivement aux bromhydrines de configuration RR et RS (3).

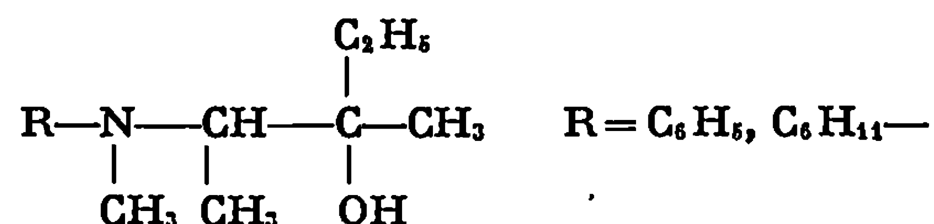
— L'action de la N-méthyl-aniline sur ces derniers composés n'a donné aucun résultat; les aminoalcools se déshydratant au fur et à mesure de leur formation.

— L'action de la N-méthyl-cyclohexylamine sur chaque bromhydrine RR et RS se fait suivant un mécaniqme de substitution nucléophile avec participation du groupe voisin. Il y a rétention de configuration comme on peut le constater par CPV sur colonnes polaires.

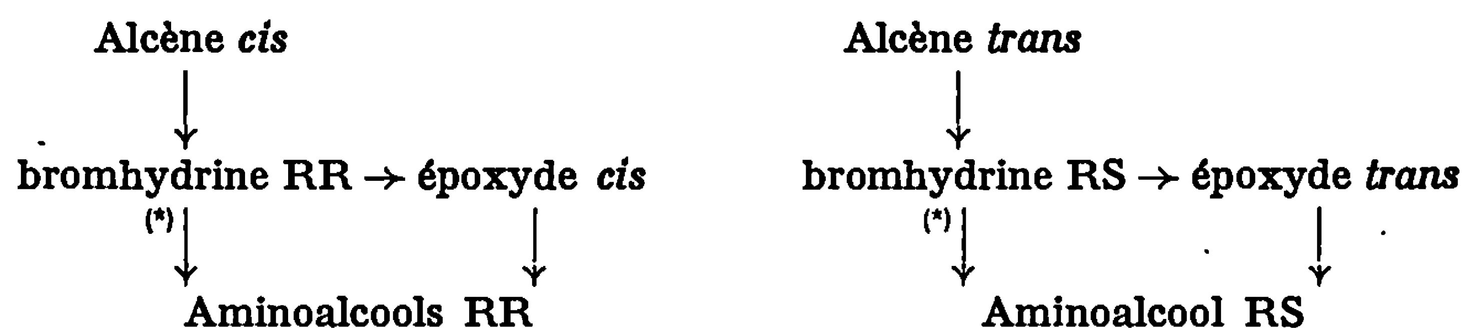
b. A partir des époxydes. — Les bromhydrines RR et RS conduisent de manière stéréospécifique (3) aux époxydes *cis* et *trans* correspondants.

L'ouverture de l'époxyde *cis* par une amine secondaire donne un aminoalcool de configuration RR. Quant à l'époxyde *trans*, il conduit à un aminoalcool de configuration RS.

C'est ainsi que nous avons obtenu sans ambiguïté les composés suivants de configuration connue :



Leur synthèse peut se résumer de la façon ci-dessous :



(*) valable seulement dans le cas d'une amine fortement basique.

2. Détermination de la configuration des aminoalcools d'addition. — La comparaison des temps de rétention en CPV sur colonnes polaires, de spectres de RMN, et de l'étude infrarouge, nous permettent d'attribuer :

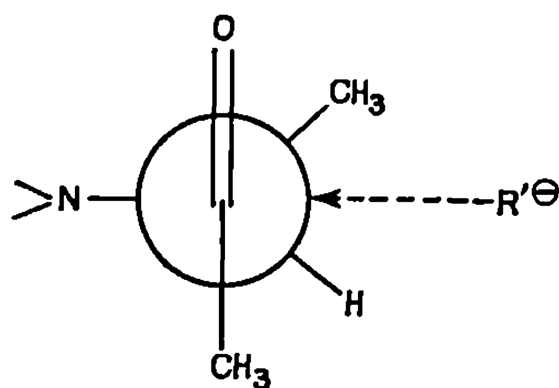
— la configuration RR aux formes A des aminoalcools obtenus par induction asymétrique 1-2;

— la configuration RS aux formes B de ces mêmes composés;

— la configuration RR aux aminoalcools où R = C_6H_{11}—, CH_3—.

Les résultats obtenus peuvent être expliqués, dans le cas des aminocétones fortement basiques, à partir des schémas réactionnels proposés par Felkin (4).

En effet, une conformation de l'état de transition telle que le groupement électronégatif est opposé au groupement entrant, conduit à l'aminoalcool RR, excepté dans la conformation suivante qui conduit au RS.



Les inversions observées pour l'aminocétone ($R=C_6H_5$—) :

a. soit par changement de solvant;

b. soit par utilisation de magnésien symétrique,

peuvent s'expliquer à la fois par une diminution de la basicité de l'amine et de l'acidité du magnésien.

Une conformation telle que la première est alors défavorisée au profit de conformations conduisant au diastéréoisomère RS.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) A. Gaset, M. T. Maurette et A. Lattes, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 72.

(2) Nous entendons par RR les composés racémiques dont les configurations absolues sont les mêmes sur les deux atomes de carbones asymétriques (RR + SS). Par RS on entend les composés racémiques dont les configurations absolues des deux carbones asymétriques sont différentes (RS + SR).

(3) A. Gaset, M. T. Maurette et A. Lattes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (à paraître)
(4) M. Cherest, M. Felkin et N. Prudent, *Tetrahedron Letters*, 18, 1968, p. 2199.

(*Institut National des Sciences appliquées et Laboratoire de Pétroléochimie, U. E. R. de Chimie organique, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relation linéaire d'enthalpie libre applicable à l'acidité d'une série de β-dicétones aromatiques.* Note (*) de M. MICHEL BERGON et JEAN-PIERRE CALMON, présentée par M. Georges Champetier.

Les pK apparents ont été déterminés pour une série de 11 benzoylacétones monosubstituées en position para ou méta par des substituants variés (Me, *i*Pr, *t*Bu, MeO, F, Cl, Br, NO_2). Entre les constantes d'acidité de ces composés et les constantes σ de Hammett les auteurs mettent en évidence une très bonne relation linéaire d'enthalpie libre $\log_{10} K/K_0 = 1{,}47\sigma - 0{,}02$.

Nous nous proposons d'aborder dans cette Note, l'étude de l'influence de la structure sur l'acidité d'une série de onze β-dicétones aromatiques du type $XC_6H_4-CO-CH_2-CO-CH_3$, le substituant X, donneur ou attracteur d'électrons (H, Me, *i*Pr, *t*Bu, MeO, F, Cl, Br, NO_2), pouvant être en position méta ou para.

Dans cette série, à notre connaissance seule la constante d'ionisation de la benzoylacétone avait été déterminée par méthode potentiométrique ([1]) ou spectrophotométrique [([2]), ([3])]. C'est cette dernière technique que nous avons utilisée pour mesurer les constantes d'acidité des composés envisagés.

TABLEAU.

pK apparents des β-dicétones $XC_6H_4—CO—CH_2—CO—CH_3$ *à* 25°C.

Substituants X.	pK.	$\log \frac{K}{K_0}$.	σ.
H	8,71 (*)	0,00	0,0
*p*Me	8,99	—0,28	—0,170
*pi*Pr	8,93	—0,22	—0,151
*pt*Bu	8,92	—0,21	—0,197
*p*MeO	9,21	—0,50	—0,268
*p*F	8,67	0,04	0,062
*p*Cl	8,42	0,29	0,227
*p*Br	8,40	0,31	0,232
pNO_2	7,57	1,14	0,778
*m*MeO	8,55	0,16	0,115
mNO_2	7,69	1,02	0,710

(*) Valeurs relevées dans la littérature : 8,69 à 25° ([1]); 8,72 à 25° ([2]); 8,74 à 26° ([3]).

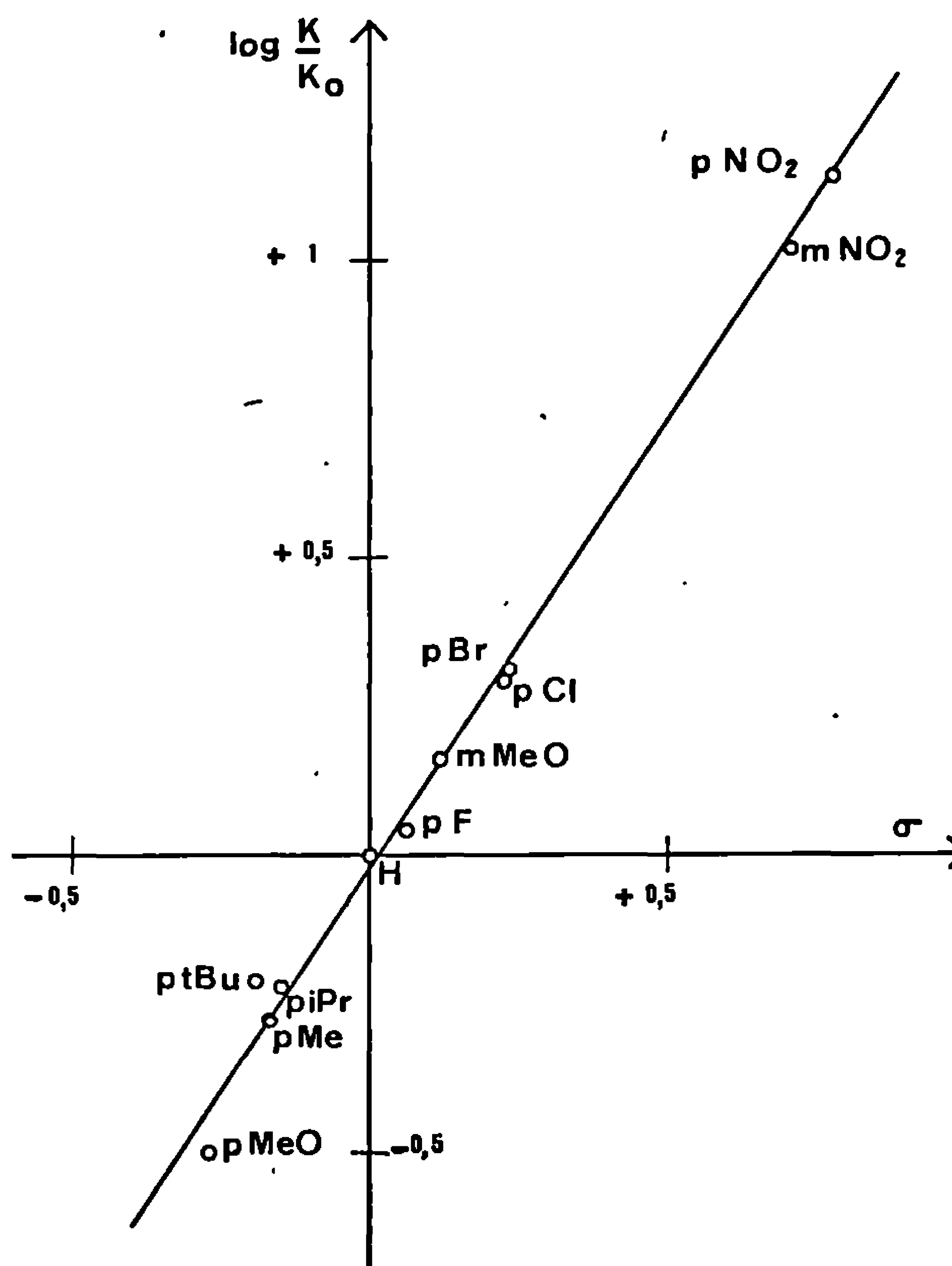
DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES pK. — Les β-dicétones étudiées AH présentent un équilibre tautomère céto-énolique. Leur pK mesuré

expérimentalement est donc un pK apparent et il est donné par l'expression

$$pK = pH - \log_{10}\gamma - \log_{10}\frac{[A^{\ominus}]}{[AH]},$$

où γ représente le coefficient d'activité de l'ion carbéniate-énolate $A^{\ominus}$.

Les fortes différences d'absorption en ultraviolet observées en fonction du pH d'une part et la présence de deux points isobestiques d'autre part,



sont très favorables à l'utilisation de la méthode spectrophotométrique pour déterminer le rapport des concentrations

$$\frac{[A^{\ominus}]}{[AH]} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon_B - \varepsilon},$$

ε_A, ε_B et ε étant les coefficients d'extinction moléculaire, déterminés à une même longueur d'onde, respectivement en milieu acide (HCl 0,1 N), basique (NaOH 0,1 N) et tamponné.

Les mesures ont été réalisées :

— à plusieurs longueurs d'onde sur un spectrophotomètre « Beckman » DK 2 A équipé d'un compartiment de cuves thermorégularisé au 1/10 de degré par une circulation d'eau;

— à plusieurs pH dans des solutions tampons préparées à partir soit de borax et d'acide chlorhydrique ou de soude, soit de tris-(hydroxyméthyl)-aminométhane et d'acide chlorhydrique. Les pH ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre « Beckman » de recherche.

Résultats et discussion. — Pour les onze β-dicétones étudiées nous avons rassemblé dans le tableau les pK apparents mesurés à 25°C. L'examen de ces résultats fait ressortir une variation d'acidité importante lorsque l'on passe de la paraméthoxybenzoylacétone à la paranitrobenzoylacétone. Cet écart de près de deux unités pK peut s'expliquer par des effets opposés. Ainsi le substituant paraméthoxy exerce sur le noyau un effet mésomère donneur important avec possibilité de résonance très accentuée avec le centre réactionnel alors que le groupe paranitro se manifeste par un effet attracteur se limitant uniquement au noyau.

Par ailleurs, comme pour les acides benzoïques on peut remarquer :

— d'une part, que les substituants halogénés ont une influence sur l'acidité inverse de celle que l'on constate pour les acides halogénés dans la série aliphatique;

— d'autre part, que l'effet sur l'acidité joue en sens contraire selon la position méta ou para du groupement méthoxy.

Étant donné l'analogie existant entre un acide Ar—COOH et une β-dicétone Ar—CO—CH_2—CO—CH_3 nous nous sommes proposés de vérifier si l'effet du substituant qui se traduit par deux interactions, l'une d'ordre inductif, l'autre d'ordre de résonance, s'exerçait quantitativement de la même façon sur les pK des acides et sur ceux des β-dicétones.

Pour cela, nous avons cherché à établir pour la série de β-dicétones étudiées une relation linéaire d'enthalpie libre entre les pK et les constantes polaires σ de Hammett [4] déterminées à partir des acidités d'acides benzoïques substitués en méta ou para. De telles corrélations ont déjà été mises en évidence pour des réactions d'ionisation de composés aromatiques [5].

Nous avons rassemblé dans le tableau pour chaque substituant utilisé la valeur de la constante σ et $\log_{10} K/K_0$, K et K_0 étant respectivement les constantes d'acidité de la dicétone considérée et de la benzoylacétone à 25°C.

Un traitement statistique de ces résultats permet de mettre en évidence la corrélation suivante

$$\log_{10}\frac{K}{K_0} = 1,47\sigma - 0,02$$

avec un coefficient de corrélation de 0,995 et un évart type de 0,04.

Sur le graphique nous avons tracé la droite calculée à partir de l'équation précédente et porté les points expérimentaux.

Une telle relation linéaire entre les pK des benzoylacétones et ceux des acides benzoïques permet d'apporter une généralisation aux résultats

analogues que nous avons déjà observés en série aliphatique entre les β-dicétones et les acides carboxyliques (6).

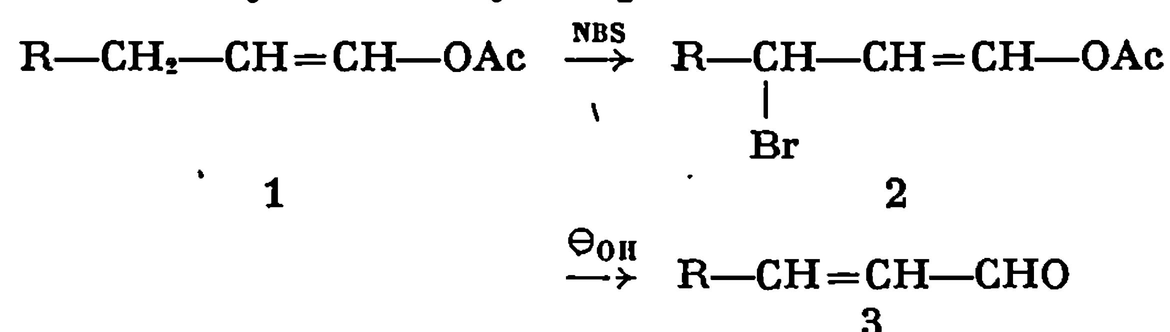
(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) M. L. EIDINOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2072.
(2) L. LALOI et G. GUILLOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1401.
(3) P. MARONI et J. P. CALMON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 912.
(4) L. P. HAMMETT, *Physical Organic chemistry*, 1re éd., Mc Graw Hill Book Co., New York, 1940, p. 184.
(5) H. H. JAFFE, *Chem. Rev.*, 53, 1953, p. 191.
(6) J. P. CALMON et P. MARONI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2525.

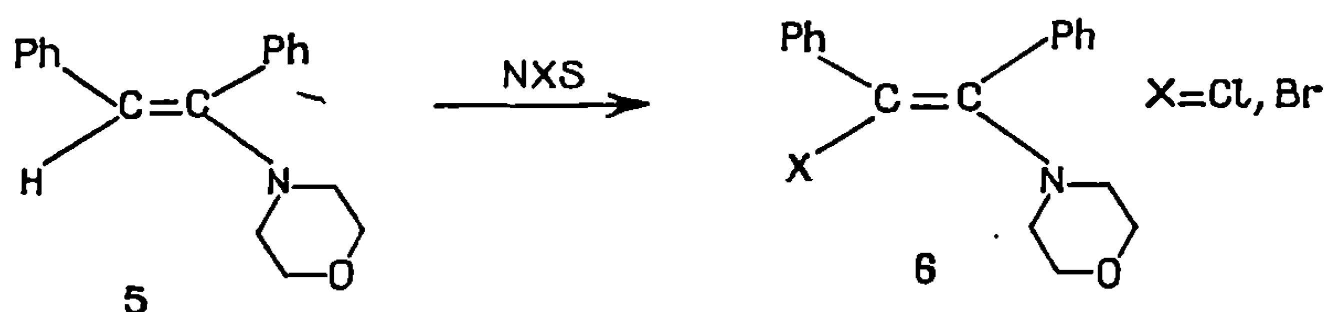
(*Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
Faculté des Sciences de Toulouse,
118, route de Narbonne,
31-Toulouse,
Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des N-halogénosuccinimides sûr des aldoénamines. Nouvelle voie d'accès aux aldéhydes α-halogénés.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Riehl** et **Frédéric Jung**, présentée par M. Henri Normant.

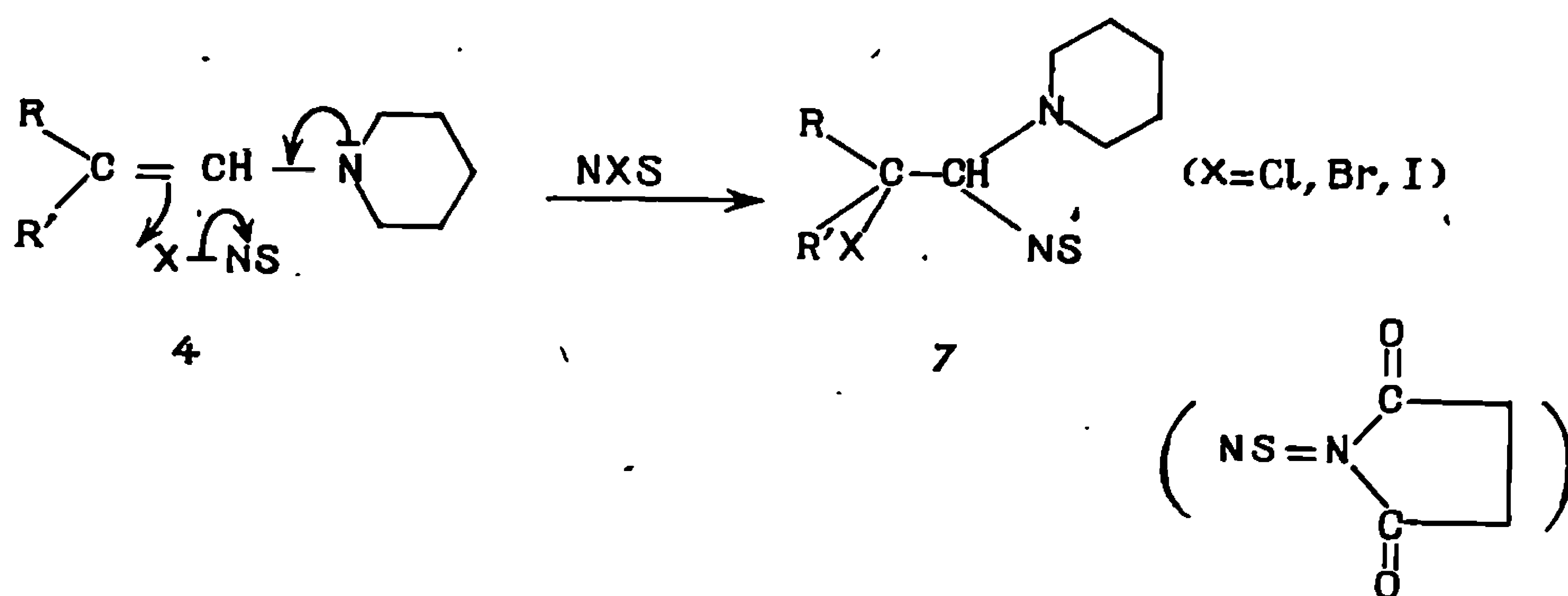
Nous avons montré récemment ([1]) que les acétates d'énol 1 réagissent avec le NBS, dans des conditions radicalaires, et que les produits de bromation allylique 2 obtenus, isolés dans certains cas, constituent une bonne voie d'accès aux aldéhydes α-éthyléniques 3.



Nous nous sommes ainsi intéressés à l'action de ce réactif, et de ses analogues chloré et iodé, sur les aldoénamines 4; en effet, ces dernières peuvent être considérées, ainsi que les acétates d'énol, comme groupe protecteur du carbonyle faisant apparaître simultanément une position allylique. Leur bromation a été étudiée ([2]), mais non leur réaction sur les N-halogénosuccinimides. Nous n'avons trouvé qu'un exemple particulier de cétoénamine 5, conduisant par action de ces réactifs aux β-haloénamines 6 ([3]).

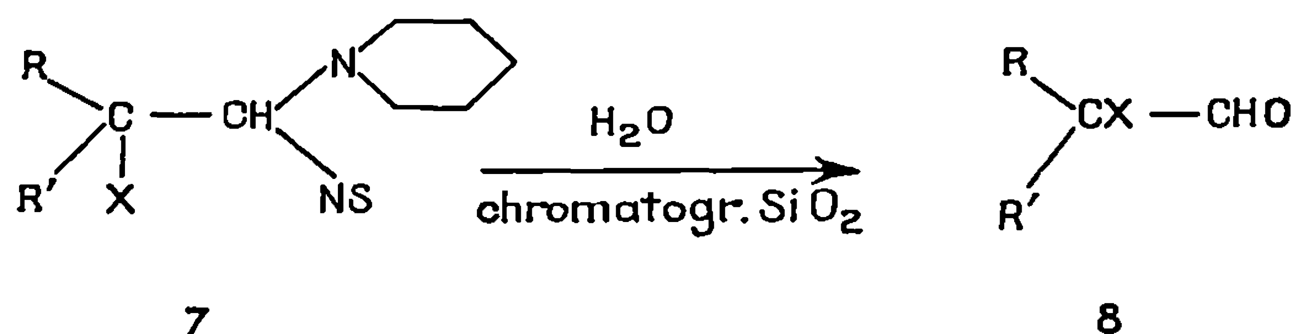


Nous avons constaté que les aldoénamines 4(R' = H ou alcoyle) réagissent rapidement sur ces réactifs, entre — 40° et 0° dans le dichlorométhane ou le benzène en donnant les composés d'addition 7 comme seul produit réactionnel.

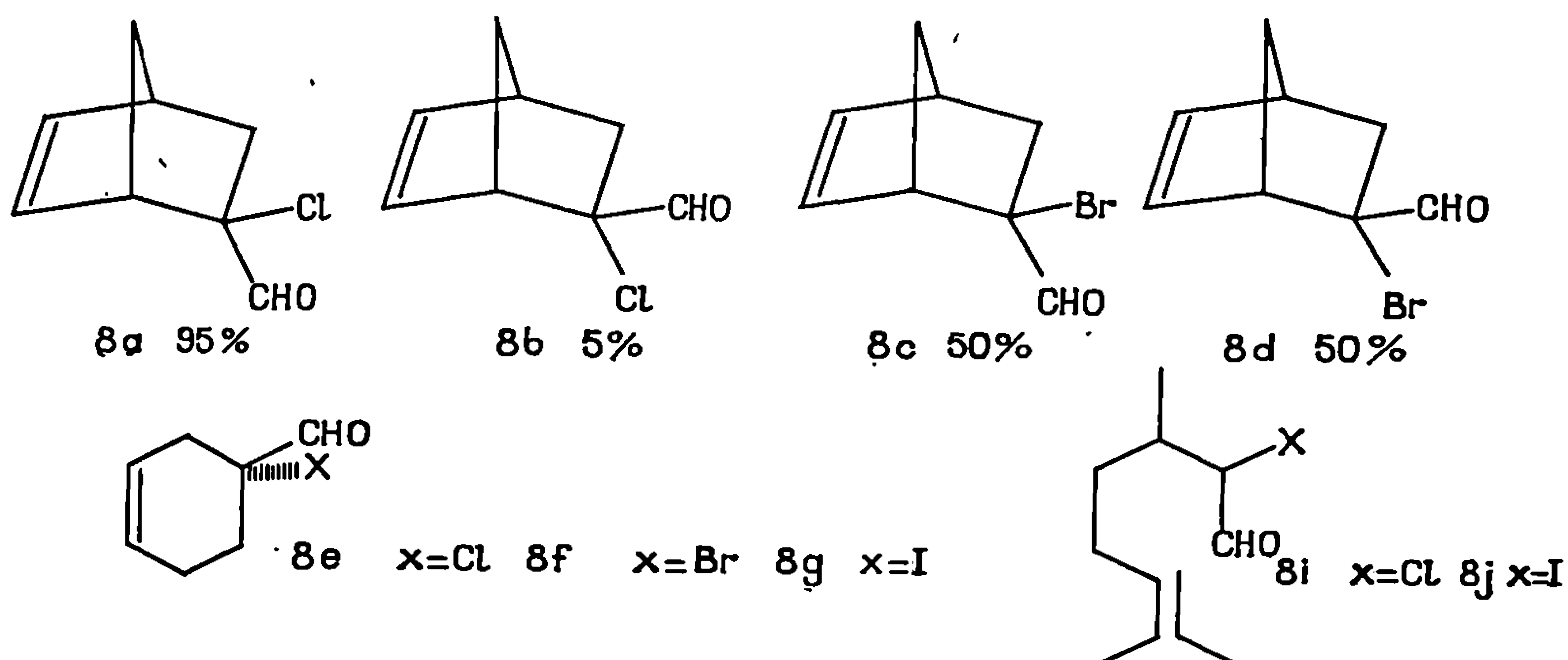


Une addition similaire a été observée lors de l'action du NBS sur certains éthers d'énols dérivés de cétones ([4]). La différence de comportement des énamines 4 et des acétates d'énol 1 résulte très probablement du caractère nucléophile du carbone β des composés 4.

Les spectres de RMN et infrarouge ainsi que les analyses des produits recristallisés sont en accord avec la structure 7, confirmée par ailleurs par leur hydrolyse en aldéhyde α-halogéné 8.



Cette dernière, effectuée par chromatographie sur silice, s'effectue avec de très bons rendements, variant de 50 à plus de 90 %, et constitue ainsi l'application synthétique intéressante de cette réaction. En effet, nous avons ainsi pu préparer un certain nombre de composés 8 nouveaux ([6]), les méthodes classiques d'halogénation des aldéhydes correspondants échouant pour des raisons évidentes.



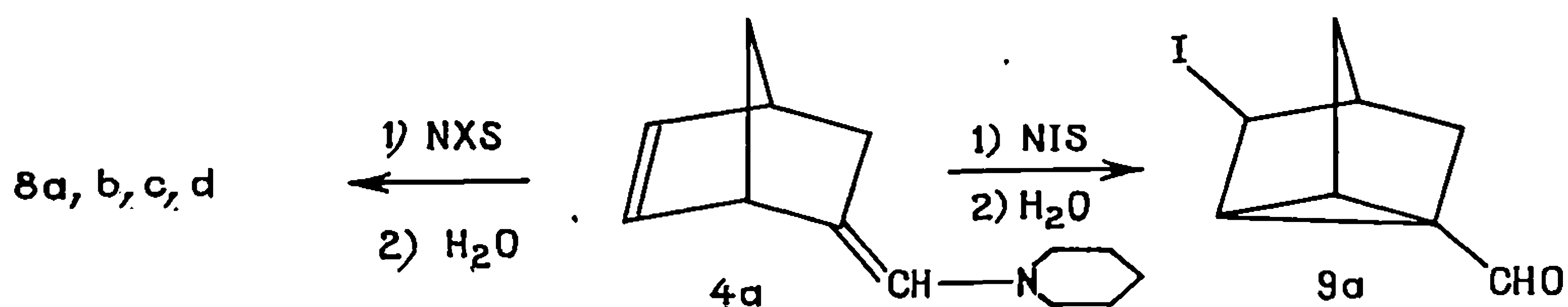
Les aldéhydes C_6H_{11}—CHX—CHO(X = Cl, Br, I), déjà connus, ont également été obtenus avec de très bons rendements par cette méthode.

Les aldéhydes 8*i* et 8*j* ont été piégés par chromatographie en phase gazeuse préparative; ils sont accompagnés de produits de cyclisation, laquelle s'effectue au moment de l'hydrolyse.

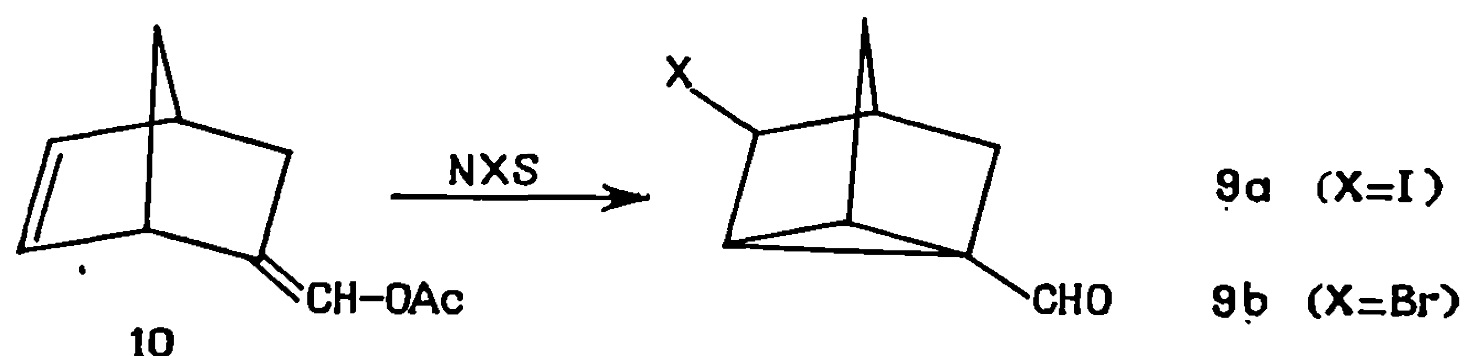
Signalons qu'en solution, l'hydrolyse, acidocatalysée ou non, des produits d'addition 7 conduit aux aldéhydes 8 accompagnés d'autres produits. Elle est de ce fait moins intéressante sur le plan synthétique, que la chromatographie sur silice qui conduit à des produits parfaitement propres et avec des rendements élevés.

—

Mentionnons enfin un cas particulier intéressant : l'énamine 4*a* conduit, par action du NIS, à un produit différent de ceux obtenus avec la NBS et le NCS, avec participation de la double liaison endocyclique.



L'aldéhyde iodé tricyclique 9*a* a déjà été obtenu (⁵) par action du même réactif sur l'acétate d'énol 10 dérivé du formyl-2 bicyclo-(2.2.1) heptène-5. Cet acétate d'énol, contrairement au cas de l'énamine, fournit un dérivé similaire 9*b* par action du NBS (⁴).



Les caractéristiques physiques et spectrales des composés cités seront décrites dans un mémoire à paraître prochainement.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) J. J. Riehl et F. Jung, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3139.
(2) *Enamines syntheses, structure and reactions*, Edited by A. G. Cook, M. Dekker, New York, 1969, p. 416.
(3) S. J. Huang et M. V. Lessard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2432.
(4) K. Schang et W. Pack, *Chem. Ber.*, 102, 1969, p. 1892.
(5) J. J. Riehl et F. Jung, Résultats non publiés.
(6) Les données spectrales et les analyses sont en accord avec leurs structures.

(*Institut de Chimie,*
1, *rue Biaise-Pascal,* 67-*Strasbourg,*
Bas-Rhin.)

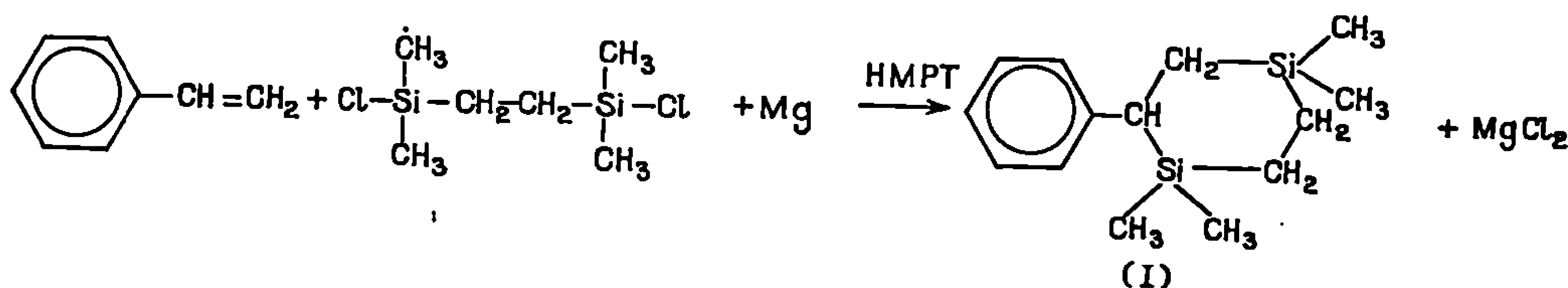
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse directe de dérivés cycliques à partir d'hydrocarbures aromatiques et du bis-(diméthylchlorosilyl)-1.2 éthane.* Note (*) de MM. **Raymond Calas** et **Jacques Dunoguès** [1], présentée par M. Henri Normant.

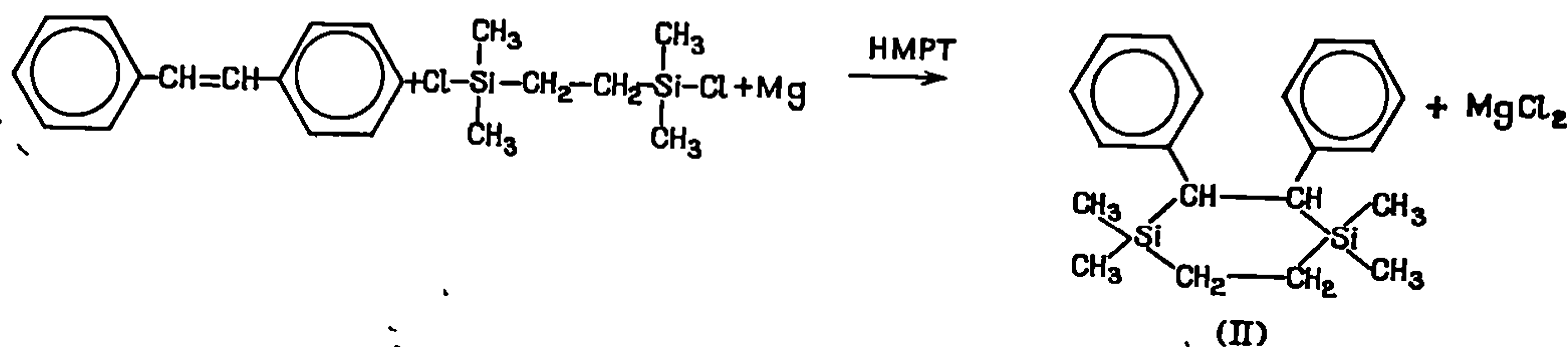
En présence de magnésium et dans l'hexaméthylphosphorotriamide, le bis-(diméthylchlorosilyl)-1.2 éthane réagit avec divers hydrocarbures aromatiques tels que le styrène, le stilbène et le naphtalène en conduisant à des dérivés à noyau disila-1.4 cyclohexanique. Avec le naphtalène on obtient ainsi un dérivé tricyclique à noyaux condensés.

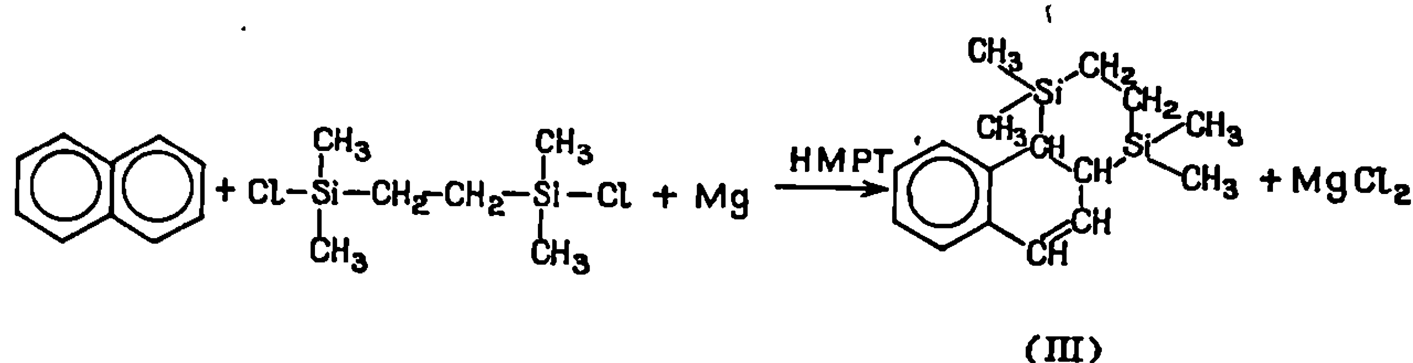
1. Introduction. — Au cours de travaux antérieurs nous avons montré que l'action du triméthylchlorosilane sur des hydrocarbures à double liaison activée [[2], [3]] ou sur des hydrocarbures aromatiques [4], en présence de magnésium et au sein de solvants tels que l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) permettait la création de liaisons Si—C par addition de groupes triméthylsilyle aux doubles liaisons ou aux systèmes aromatiques.

Nous avons étendu notre méthode au bis-(diméthylchlorosilyl)-1.2 éthane permettant l'accès direct et facile à une nouvelle catégorie de composés cycliques.

Ainsi, avons-nous effectué les réactions suivantes :







2. MODE OPÉRATOIRE. — *Préparation de* (I). — Dans un ballon de 250 ml nous introduisons 150 ml de HMPT, 10,4 g (0,1 M) de styrène, 2,4 g (0,1 at-g) de magnésium en poudre et 21,5 g (0,1 M) de bis (diméthylchlorosilyl)-1.2 éthane. Le mélange réactionnel est chauffé avec agitation à une température maintenue à 100-110° pendant 2 h : le magnésium a alors pratiquement disparu; nous maintenons la température et l'agitation pendant 30 mn afin de parfaire la réaction.

Après refroidissement, hydrolyse légèrement acide, extraction à l'éther, lavage jusqu'à neutralité et séchage nous avons recueilli par distillation 13,7 g de (I) (Rdt 55 %; $É_{0,9}$ 98°; F 40°). Par recristallisation dans l'éthanol chaud, (I) peut être obtenu pur, F 44°.

Ce composé a été identifié par infrarouge, RMN, spectrométrie de masse et microanalyse :

$C_{14}H_{24}Si_2$, calculé %, C 67,74; H 9,67; Si 22,58; trouvé %, C 67,23; H 9,68; Si 22,59.

Préparation de (II). — Dans les mêmes conditions, à partir du stilbène au lieu du styrène, nous obtenons un composé très visqueux qui pourrait être constitué des deux stéréoisomères de (II).

Par recristallisation dans l'éthanol, nous isolons un solide (F 122°). Ce composé correspond à la formule (II); il a été identifié par infrarouge, RMN, spectrométrie de masse et microanalyse :

$C_{20}H_{28}Si_2$, calculé %, C 74,53; H 8,07; Si 17,39; trouvé %, C 74,48; H 8,09; Si 17,09.

La stéréoisomérie n'a pas été étudiée mais le dérivé isolé pourrait correspondre au composé de structure *trans*.

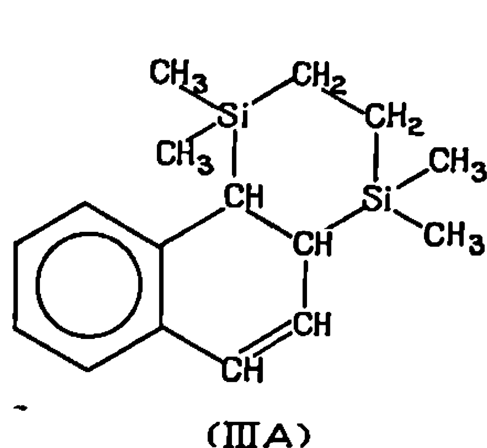
Préparation de (III). — La réaction est beaucoup plus lente dans le cas du naphtalène qu'avec le styrène ou le stilbène. Aussi avons-nous poursuivi l'opération durant 48 h; l'utilisation d'un excès du bis-(diméthylchlorosilyl)-1.2 éthane par rapport à la quantité théorique améliore le rendement. Compte tenu de ces remarques, nous avons opéré comme pour (I), et nous avons obtenu (III), (F 72° après recristallisation dans l'éthanol) avec un rendement de 44 % calculé sur la fraction solide isolée.

3. DISCUSSION. — *a*. Ces résultats constituent seulement un travail préliminaire et ne tiennent pas compte des produits visqueux non identifiés obtenus en quantité importante, surtout dans la préparation de (II) et (III). Dans le cas de (II) l'huile visqueuse possède un point d'ébullition voisin de celui du solide isolé : il pourrait s'agir du dérivé *cis* de (II) plus ou moins souillé de *trans*. Lors de la synthèse de (III) on isole en outre une fraction ayant un point d'ébullition très élevé ($É_2$ 160-210°) correspondant peut-être à l'addition de deux molécules de bis-(diméthylchlorosilyl)-1.2 éthane au naphtalène.

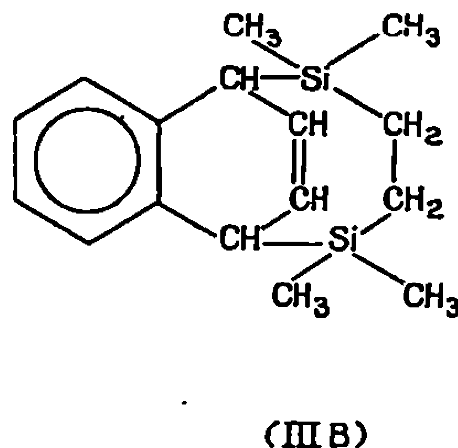
b. En ce qui concerne la formule développée de (III), deux structures pouvaient être initialement envisagées.

Bien que A. D. Petrov et I. I. Chernysheva (5) aient obtenu le bis-(triméthylsilyl)-1.4 dihydro-1.4 naphtalène par action du triméthylchlorosilane sur le naphtalène en présence de lithium dans l'éther comme solvant, nous avons précédemment, quant à nous, observé une addition-1.2 en remplaçant le lithium par le magnésium et l'éther par l'HMPT (2). La structure (III A) qui paraît donc la plus logique est en accord avec les résultats de la spectrométrie infrarouge et R. M. N.

— En infrarouge nous observons une bande d'absorption à 1636 cm^{-1} correspondant à une double liaison conjuguée ($\nu_{(C=C)}$ du styrène : 1 641 cm^{-1}). Dans le composé (III B), la double liaison n'étant pas conjuguée devrait être inactive en infrarouge ou se situer à une fréquence de vibration plus élevée.



(III A)



(III B)

— Le spectre RMN du produit obtenu présente deux massifs complexes, l'un au niveau des hydrogènes portés par les atomes de carbone liés au silicium et l'autre au niveau des CH éthyléniques : ceci est en accord avec (III A), mais en désaccord avec (III B) qui devrait donner un spectre RMN beaucoup plus simple par raison de symétrie puisqu'ici respectivement les deux CH éthyléniques et les deux CH saturés doivent être identiques, ou voisins du fait de la stéréochimie.

La généralisation de cette méthode à d'autres hydrocarbures aromatiques ou éthyléniques et à d'autres bis-(dialkylchlorosilyl)-α, ω-alcanes ou à des polysilanes ou siloxanes possédant deux atomes de chlore liés au silicium en bouts de chaîne doit permettre de synthétiser toute une catégorie nouvelle de dérivés cycliques difficilement accessibles par d'autres voies.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) Avec la collaboration technique de Mmes Paulette Lapouyade et Jacqueline Gerval.

(2) J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.*, 20, 1969, p. 20.

(3) R. Calas et J. Dunoguès, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 855.

(4) J. Dunoguès, R. Calas, Mme C. Biran et N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.*, 23(2), 1970, C 50.

(5) A. D. Petrov et T. I. Chernysheva, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 89, 1953, p. 73.

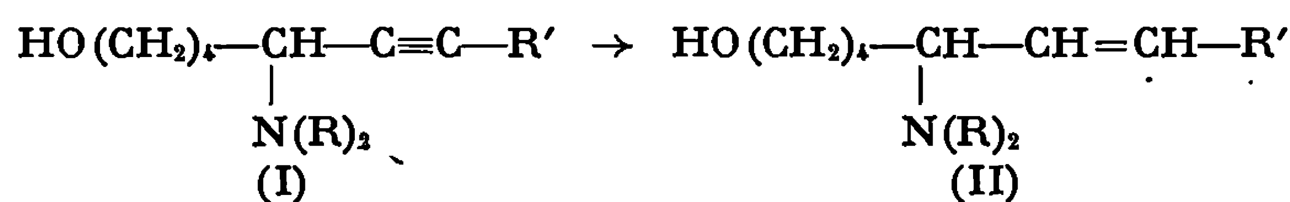
*(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
33-Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques réactions d'aminoalcools acétyléniques.* Note (*) de MM. **Daniel Couturier** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

Les hydroxy-1 amino-5 alcynes-6 sont hydrogénés en hydroxy-1 amino-5 alcènes-6 la forme *cis* pure est obtenue par hydrogénation catalytique, la forme *trans* pure est fournie par l'hydrogénation à l'aide de calcium dans l'ammoniac liquide. L'hydratation de la fonction acétylénique conduit aux (α-tétrahydropyrannyl)-1 alcanones-2 par l'intermédiaire des sels d'hydroxy-1 amino-5 alcanones-7.

Les hydroxy-1 amino-5 alcynes-6 sont facilement accessibles par condensation des α-aminotétrahydropyrannes à fonction amine tertiaire et des organomagnésiens acétyléniques ([1]), y compris le monomagnésien de l'acétylène [([1]), ([2])]. L'hydrogénation en présence de nickel de Raney les transforme en aminoalcools saturés. Nous résumons dans la présente Note l'essentiel des réactions de semi-hydrogénation et d'hydratation; des résultats plus complets seront publiés dans un autre périodique.

L'hydrogénation en présence du catalyseur de Lindlar a été suivie par chromatographie en phase vapeur; elle fournit, avec des rendements supérieurs à 85 %, les aminoalcools éthyléniques (II) exempts de dérivés acétyléniques ou saturés. Lorsque R′ est un radical alcoyle ou aminométhyle on obtient uniquement (II) forme *cis*. Les formes *trans* n'ont pu être isolées avec des rendements intéressants des produits de l'hydrogénation à l'aide de métaux alcalins (Na, Li) en présence d'ammoniac; par contre l'utilisation du calcium et du mélange NH_3—THF à 60° fournit (II), forme *trans*, avec un rendement à peu près quantitatif.

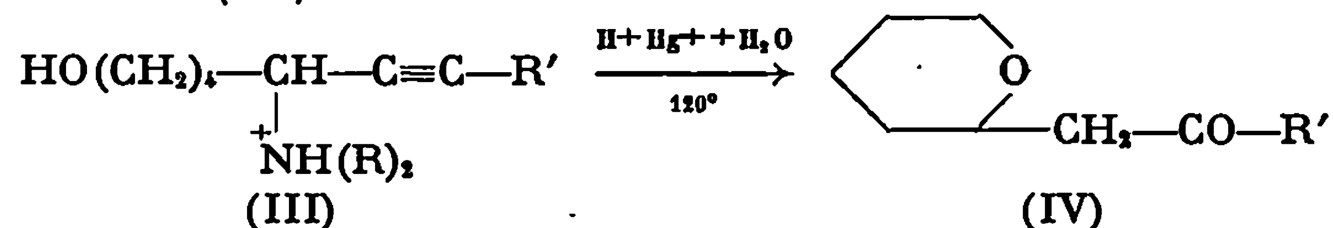


Le diéthylamino-5 heptène-6 ol-1 était connu; ses constantes physiques sont en bon accord avec celles qu'indiquent J. Ficini et H. Normant ([3]). Les structures sont vérifiées par les spectres infrarouge et par l'hydrogénation en aminoalcools saturés. La pureté des produits a été contrôlée par le dosage protométrique d'azote et la chromatographie en phase vapeur. L'indice d'hydrogène n'est pas toujours utilisable à cause de l'hydrogénolyse parfois importante de la fonction amine allylique.

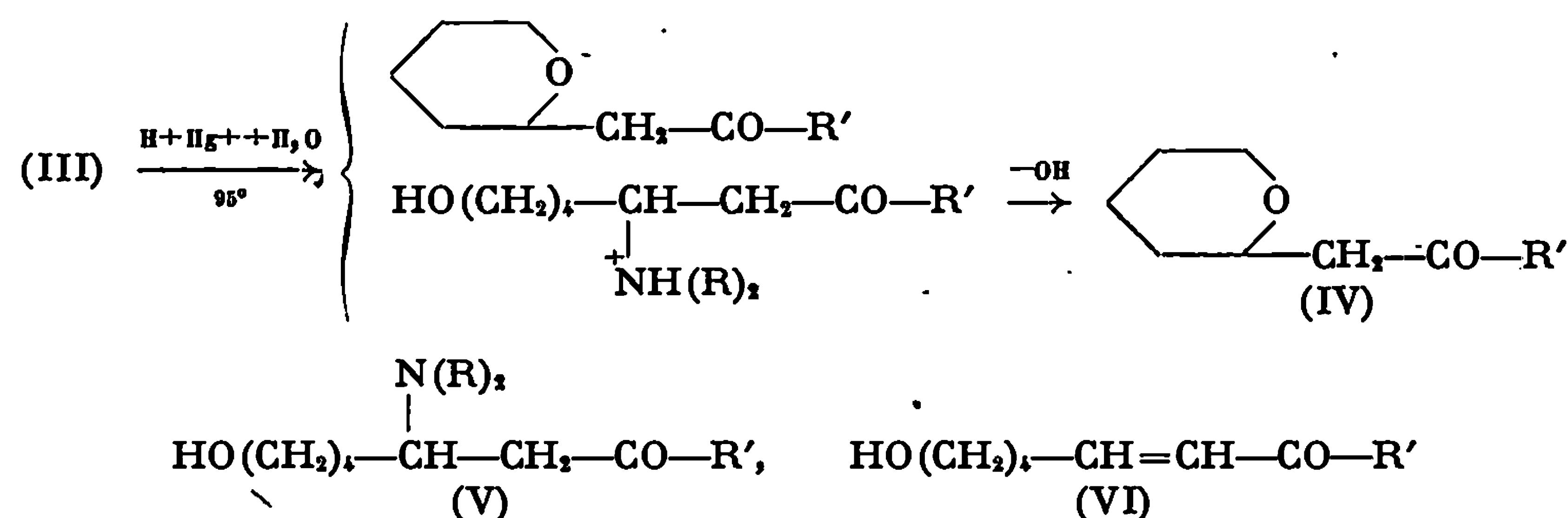
Les composés éthyléniques forme *trans* sont moins stables que leurs isomères forme *cis* : leur fonction amine est plus facilement hydrogénolysée, et ces dérivés forme *trans* semblent thermiquement plus fragiles que leurs stéréoisomères. Alors que le bis-diméthyl-amino-5,8 octène-6 ol-1 [(II), $R = CH_3$, R′ = diméthylaminométhyle] forme *cis* est isolé par distillation ($É_{0,3}$ 112°) la forme *trans* se décompose par action de la chaleur; nous avons

caractérisé cette forme *trans* par le spectre infrarouge du produit brut ainsi que par son dipicrate qui est très différent de celui de la forme *cis*.

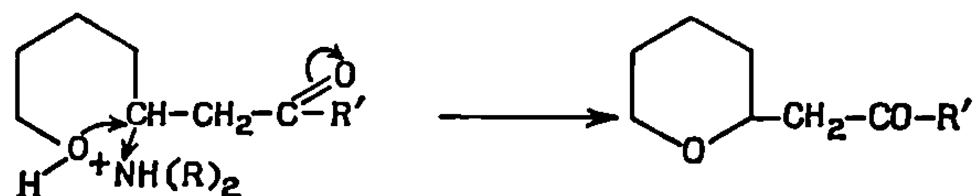
Le résultat de l'hydratation de (I) dépend des conditions opératoires. Lorsque la réaction est effectuée à température élevée (115-120°), à douce ébullition de la solution, on obtient directement une (α-tétrahydropyrannyl)-1 alcanone-2 (IV) :



Lorsque cette hydratation est réalisée à température plus basse (95°) ; il est possible d'isoler, après extraction de (IV) et passage en milieu alcalin, un mélange de (IV), d'aminoalcool cétone (V) et de cétol éthylénique (VI) :



La cyclisation, par hydratation à 120°, des aminoalcools acétyléniques (I) constitue une excellente méthode de préparation des (α-tétrahydropyrannyl)-1 alcanones-2 (Rdt 65 à 80 %). Cette cyclisation s'effectue sous l'influence des effets attracteurs de l'ion ammonium et du carbonyle :



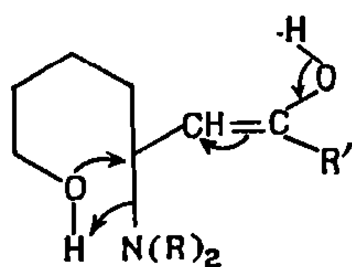
Nous avons vérifié que l'ion ammonium seul ne permettait pas la cyclisation dans les conditions utilisées : les hydroxy-1 amino-5 alcynes-6 (I) sont insensibles à un chauffage prolongé à 120° et en milieu acide. L'aide qu'apporte le carbonyle à cette cyclisation apparaît également si l'on compare la cyclisation facile (120°) de l'iodométhylate de l'hydroxy-1 diméthylamino-5 décanone-7, d'une part, et la transformation beaucoup plus difficile (200°) de l'iodométhylate de l'ω-diméthylaminopentanol-1 ([6]) d'autre part.

L'hydratation des aminoalcools acétyléniques à 95° a été poursuivie (5 h) jusqu'à disparition complète de la bande acétylénique du spectre infrarouge observé sous forte épaisseur. Lorsque R' possède plus de deux atomes de carbone la proportion de (IV) est faible (13 à 15 %); il est probable

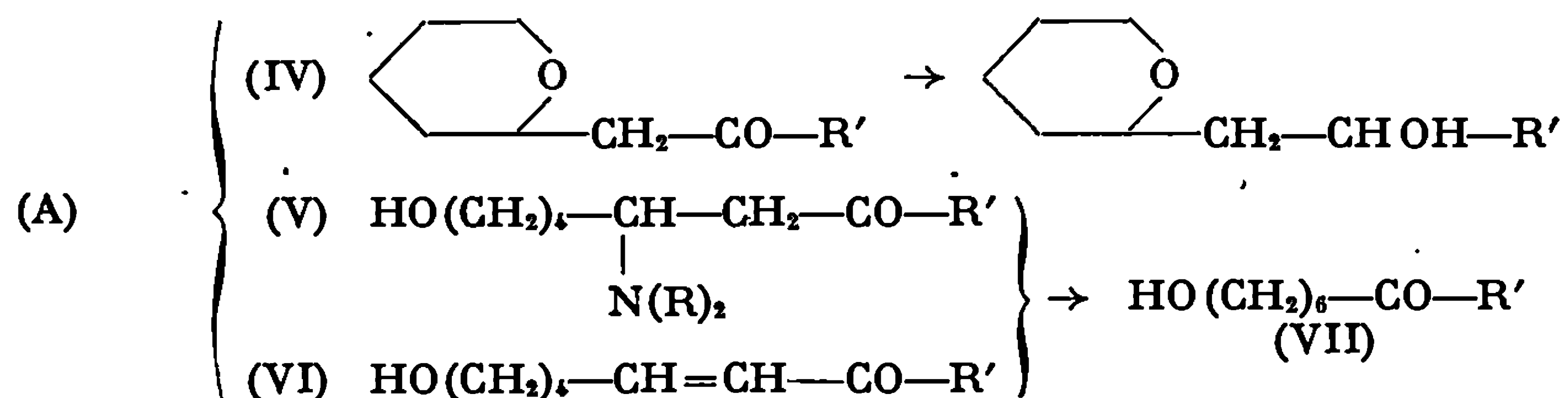
que la chaîne carbonée vient encombrer le carbone aminé, ce qui gêne l'attaque nucléophile de ce carbone par l'hydroxyle. Après extraction à l'éther de (IV), qui est insoluble dans l'eau, on libère les bases azotées par addition de carbonate de potassium. Par extraction à l'éther de cette solution basique nous espérions obtenir (V); en réalité l'élimination de l'éther sous vide à température ambiante, laisse un mélange (A) de (V), (VI) et d'un peu de (IV); mélange que le chauffage transforme en (IV).

Dans ce mélange (A) le cétol éthylénique (VI) est décelé par les fréquences infrarouges 1680 et 1635 cm^{-1} du système conjugué, à côté de la fréquence 1715 cm^{-1} de (IV) et de (V). L'aminocétol (V) est dosé par protométrie, après élimination à froid et sous vide, de l'amine volatile $HN(R)_2$; il a pu être isolé dans un cas à l'état d'iodométhylate cristallisé. La tétrahydropyrannyl-1 alcanone-2 est mise en évidence au cours de l'hydrogénation à froid de la solution éthérée sur nickel de Raney, hydrogénation qui la réduit en (α-tétrahydropyrannyl)-1 alcanol-2.

La transformation facile des β-aminocétones non salifiées en cétones α-éthyléniques est bien connue ([4]), par contre la formation en milieu alcalin et à froid de la tétrahydropyrannyl-1 alcanone-2 nous a surpris; certes (VI) se cyclise à chaud en (IV), mais une telle cyclisation est peu probable à la température ambiante et en milieu rendu basique par la présence de (V). Il est également peu probable que la cyclisation se soit produite à froid, après la dernière extraction de la solution aqueuse acide à l'éther, puisque la cyclisation du sel d'ammonium de (V) est déjà peu importante à 95°. Nous pensons que la formation de (IV) en milieu alcalin est due à l'association des fonctions alcool et amine :



L'hydrogénation à froid du mélange (A) conduit, à côté de l'alcoylol tétrahydropyranne, au cétol saturé qui peut être isolé, puis au glycol-1.7. La formation de (VII) peut s'effectuer par l'intermédiaire



de (VI) ou par hydrogénolyse de (V). Dans le cas où $R = CH_3$ et $R' = nC_4H_9$ nous avons porté le mélange (A) à 50° sous vide jusqu'à dissociation

complète de (V); dans ces conditions l'hydrogénation en cétol saturé ne peut se produire que par l'intermédiaire de (VI). Cette hydrogénation, réalisée à froid en présence de nickel de Raney, s'arrête à peu près sélectivement à l'hydroxy-11 undécanone-5 (45 %); la technique de Delépine et Horeau ([5]) permet aisément de réduire ce cétol saturé en undécanediol-1.7. Le même glycol a été obtenu par action de l'aldéhyde valérique sur le magnésien de l'ω-chlorohexanol-1, après blocage de la fonction alcool par tétrahydropyrannylation.

(*) Séance du 25 mai 1970.

([1]) C. Glacet et E. Kopka, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5528.
([2]) D. Couturier et C. Glacet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 111.
([3]) J. Ficini et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1457.
([4]) C. Mannich et A. Dannehl, *Arch. Pharm.*, 276, 1938, p. 206.
([5]) M. Delépine et A. Horeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, [5], 4, 1937, p. 31.
([6]) Travail réalisé en collaboration avec M. Bruno Hasiak.

(*Laboratoire de Chimie organique* 1,
Faculté des Sciences,
B. P. nº 36,
59-*Lille-Distribution*,
Nord.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phényl-3 2H-benzothiazine-1.4 one-2 : Synthèse et propriétés*. — Note (*) de MM. **Guy Rabilloud**, **Bernard Sillion** et **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

L'acide phénylglyoxylique réagit sur l'*o*-aminothiophénol dans l'acide polyphosphorique pour donner la phényl-3 2H-benzothiazin-1.4-one-2. On a étudié la dégradation alcaline de ce composé et on a également montré qu'il se transformait en phényl-2 benzothiazole par pyrolyse.

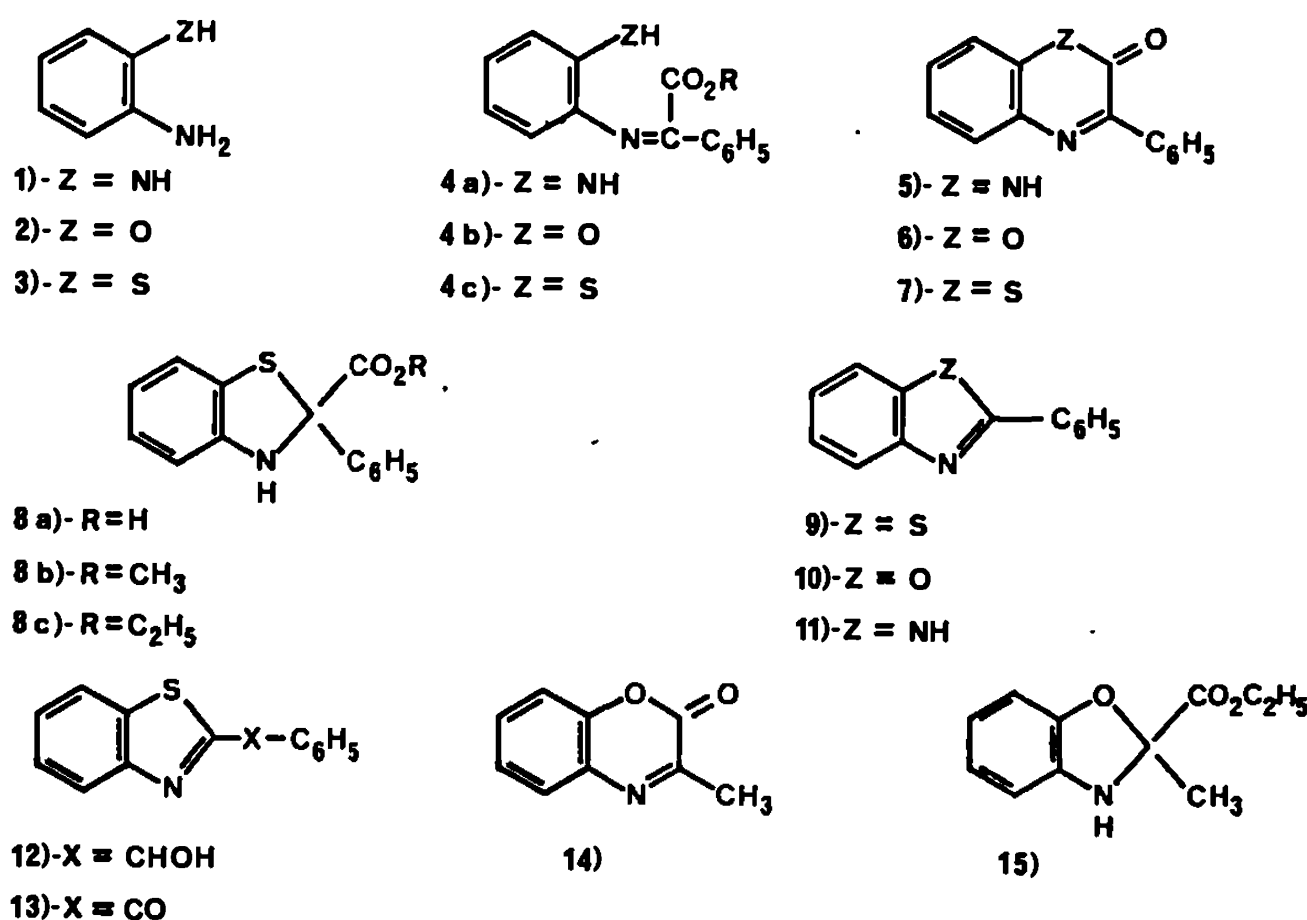
Lorsque l'acide phénylglyoxylique ou l'un de ses esters réagit sur des anilines substituées en ortho par des groupes amine (1), hydroxyle (2) et thiol (3), la première réaction est vraisemblablement dans les trois cas la formation de la base de Schiff (4). La deuxième étape est différente selon la nature des substituants. Dans les deux premiers cas on observe uniquement la formation d'hétérocycles à six chaînons de type quinoxaline et benzoxazine. Dans le troisième cas on isole un hétérocycle à cinq chaînons de type benzothiazole. En effet, la préparation de la phényl-3 1H-quinoxalinone-2 (5) à partir de l'acide phénylglyoxylique et de l'*o*-phénylènediamine a été décrite par Burton et Shoppee ([1]). De même la synthèse de la phényl-3 2H-benzoxazin-1.4 one-2 (6) avec l'*o*-aminophénol a été réalisée par Biekert et coll. ([2]). Par contre, dans les mêmes conditions, c'est-à-dire par fusion des réactifs à 130°C, Moffett ([3]) a montré que le phénylglyoxylate d'éthyle réagissait sur l'*o*-aminothiophénol pour donner l'éthoxycarbonyl-2 phényl-2 benzothiazoline (8 *c*). En étudiant l'action des acides et esters phénylglyoxyliques sur l'*o*-aminothiophénol, nous avons observé que la nature de l'hétérocycle formé était étroitement liée aux conditions expérimentales et qu'il est possible d'obtenir les dérivés du benzothiazole ou de la benzothiazine.

Réactions de l'*o*-aminothiophénol sur l'acide phénylglyoxylique ou son ester de méthyle. — Un mélange équimoléculaire d'acide phénylglyoxylique et d'*o*-aminothiophénol chauffé à l'air à 150°C donne le phényl-2 benzothiazole (9). Si la réaction est effectuée à 65-70°C, en solution dans l'éthanol désaéré, on prépare la carboxy-2 phényl-2 benzothiazoline (8 *a*) qui se transforme en phényl-2 benzothiazole lorsqu'on la recristallise plusieurs fois de l'éthanol en présence d'air.

Dans l'acide polyphosphorique (à 116 % de P_2O_5) désaéré, l'*o*-aminothiophénol réagit sur l'acide phénylglyoxylique ou son ester de méthyle, entre 50 et 100°C, pour donner un composé hétérocyclique différent des précédents. La masse moléculaire (M = 239), la formule brute ($C_{14}H_9NOS$) et le spectre infrarouge (ν_{CO} à 1625 cm^{-1}) de ce composé peuvent être interprétés par la formation soit de la phényl-3 2H-benzothiazin-1.4 one-2 (7)

soit du benzoyl-2 benzothiazole (13). Pour lever cette ambiguïté, on a préparé le benzoyl-2 benzothiazole par la méthode de Zubarovskii ([4]) en faisant réagir l'acide mandélique sur l'o-aminothiophénol et en oxydant le benzothiazolylphénylcarbinol (12) obtenu par l'anhydride chromique.

Les températures de fusion, les spectres de masse, de résonance magnétique nucléaire, infrarouge et ultraviolet du benzoyl-2 benzothiazole (13) ainsi préparé et du composé hétérocyclique obtenu dans l'acide polyphosphorique sont différents. Ces différences permettraient d'affecter au composé hétérocyclique la formule (7) de la phényl-3 2H-benzothiazin-1.4 one-2.



Cette différence de réactivité entre les trois composés (diamine, aminophénol, aminothiol) est vraisemblablement à rechercher dans l'acidité du substituant en ortho de la base de Schiff (4) formée lors de la première étape. Lorsque le substituant est une amine il se forme toujours le cycle à six chaînons, quel que soit le cétoacide. Lorsque le substituant est un hydroxyle, Biekert, Hoffmann et Meyer ([3]) ont montré que le pyruvate d'éthyle réagissait pour donner à la fois la benzoxazinone (14) et la benzoxazoline (15), par contre, avec l'acide phénylglyoxylique, on n'isole que la benzoxazine (6). Dans le cas de l'o-aminothiophénol, le groupement SH plus acide a tendance à réagir sur la base de Schiff (4 *c*) et la réaction dans l'acide polyphosphorique s'explique par la protonation de cette base qui interdit l'attaque du groupe thiol par la double liaison C=N et le laisse disponible pour attaquer le carbonyle de l'ester.

Propriétés de la phényl-3 2H-benzoxazin-1.4 one-2. — Lorsque la phényl-3 2H-benzoxazin-1.4 one-2 est soumise à l'action de la potasse méthanolique au reflux, on isole, après acidification la carboxy-2 phényl-2 benzothiazoline (8 *a*). Cette réaction est différente de celle de la benzo-

xazinone correspondante (6) qui, dans les mêmes conditions, régénère l'*o*-aminophénol et l'acide phénylglyoxylique. Quant à la quinoxalinone (5), elle résiste à cette attaque alcaline.

L'examen du spectre de masse de la benzothiazinone (7) laisse apparaître que le pic de plus forte intensité est celui (M = 211) qui correspond à la perte d'un carbonyle.

Nous avons cherché à vérifier si cette décarbonylation se produisait également par simple traitement thermique et, effectivement, lorsque le composé (7) est pyrolysé dans un isoténiscope ([5]) vers 300°C il se transforme entièrement en phényl-2 benzothiazole (9). Dans les mêmes conditions la benzoxazinone (6) ne donne vers 335°C que 15 à 20 % de phényl-2 benzoxazole (10) et la quinoxalinone (5) ne subit que 5 % de transformation à 360°C.

On connaît peu d'exemples de décarbonylation thermique de cétohétérocycles et la facilité qui caractérise cette réaction dans le cas de la benzothiazinone explique l'instabilité chimique de cet hétérocycle et la difficulté de sa préparation comparée à celle de ses homologues.

(*) Séance du 1er juin 1970.

([1]) H. Burton et C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 546.
([2]) E. Biekert, D. Hoffmann et F. J. Meyer, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 1664.
([3]) R. B. Moffett, *J. Medicin. Chem.*, 9, 1966, p. 475.
([4]) V. M. Zubarovskii, *Zh. Obshch. Khim. U.S.S.R.*, 21, 1951, p. 2199.

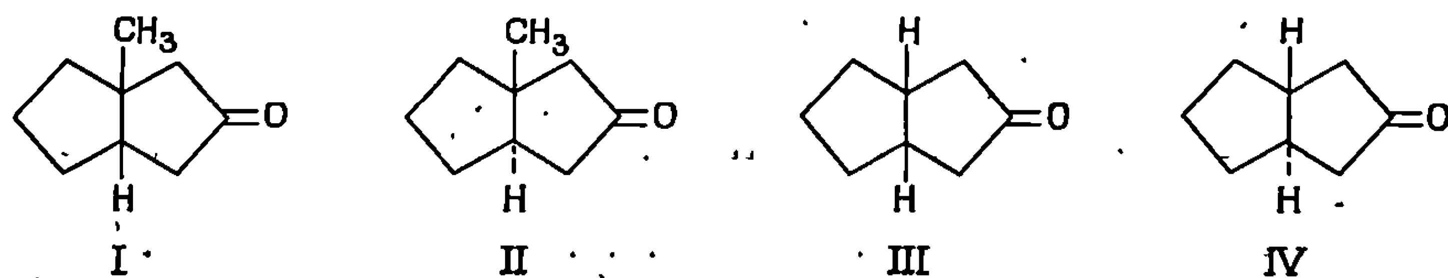
([5]) L'isoténiscope est un appareil constitué de deux cellules identiques, dont l'une contient le produit à pyrolyser, équipées de menbranes métalliques permettant de mesurer l'augmentation de pression en fonction de la température.

(*Institut Français du Pétrole,*
Département de Recherche,
C.E.N.G., Cédex n° 85,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectrométrie de masse des méthyl-1 bicyclo-(3.3.0) octanones-3 et bicyclo-(3.3.0) octanones-3.* Note (*) de MM. **Robert Granger, Jean-Pierre Vidal, Jean-Pierre Girard** et **Jean-Pierre Chapat**, transmise par M. Max Mousseron.

La méthyl-1 *trans*-bicyclo-(3.3.0) octanone-3 est obtenue par synthèse stéréospécifique à partir du méthyl-1 *trans*-bicyclo-(4.3.0) nonène-3. L'influence du radical méthyle sur le mode de fragmentation des méthyl-1 *cis* et *trans*-bicyclo-(3.3.0) octanones-3 est mis en évidence par comparaison avec celui des *cis* et *trans*-bicyclo-(3.3.0) octanones-3.

La présente Note a pour objet de comparer la fragmentation de quatre cétones : méthyl-1 *cis* et *trans*-bicyclo-(3.3.0) octanones-3 [(I) et (II)] et *cis* et *trans*-bicyclo-(3.3.0) octanones-3 [(III) et (IV)] au cours de l'analyse spectrométrique de masse lorsqu'elles sont soumises à un flux d'électrons ayant une énergie de 80 eV.



La méthyl-1 *trans*-bicyclo-(3.3.0) octanone-3 (II), encore inconnue, a été préparée par l'intermédiaire du méthyl-1 *trans*-bicyclo-(4.3.0) nonène-3 en utilisant une voie similaire à celle décrite pour la méthyl-1 *cis*-bicyclo-(3.3.0) octanone-1 (I) par N. A. Khaftizova et coll. [1].

1. Obtention. — *a. Méthyl-1* trans-*bicyclo*-(4.3.0) nonène-3 (VI). — Ce composé a été synthétisé à partir du méthyl-1 *trans*-bishydroxyméthyl-1,2 cyclohexène-4 (V) déjà décrit [2] en suivant le processus réactionnel ci-dessous récemment appliqué en série *cis* [3].

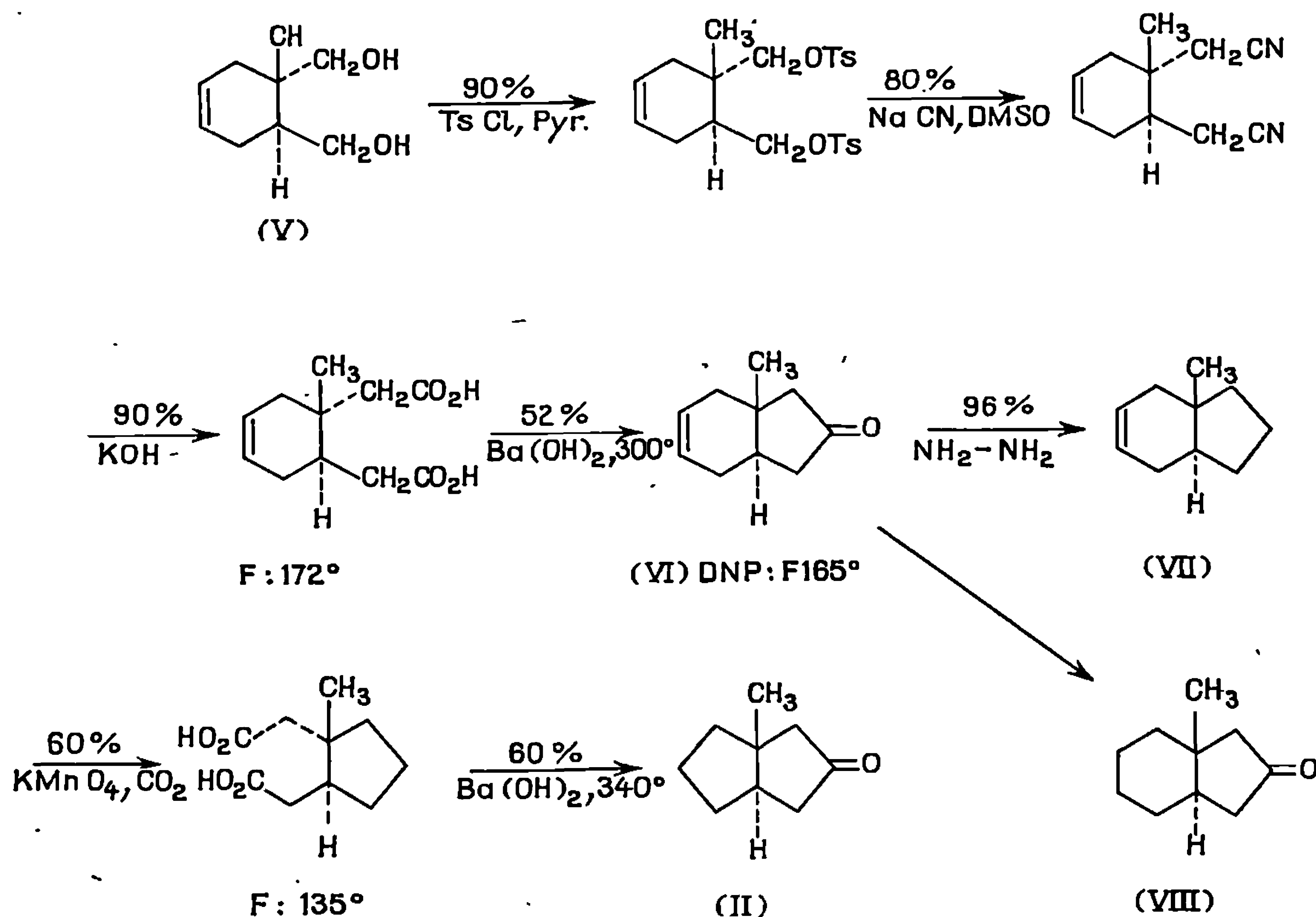
L'hydrocarbure (VII) présente les caractéristiques suivantes : $\acute{E}_{700}$ 160°; infrarouge : ν(C=C), 1638 cm^{-1}; ν(CH_3), 1375 cm^{-1}; CPPV (carbowax 20 M; température de la colonne : 50°); temps de rétention : 9 mn 52 s (isomère *cis*, 8 mn 7 s).

RMN ($CDCl_3$, réf. TMS) : singulet à $0{,}70.10^{-6}$ (CH_3), multiplet à $5{,}63.10^{-6}$ (CH=CH) (isomère *cis* : singulet à $0{,}95.10^{-6}$, multiplet à $5{,}56.10^{-6}$).

La configuration *trans* de l'hydrocarbure (VII) est confirmée en reliant la cétone (VI) à la méthyl-1 *trans*-bicyclo-(4.3.0) nonanone-8 [4] (VIII).

b. Méthyl-1 trans-*bicyclo*-(3.3.0) *octanone*-3 (II). — L'oxydation du carbure éthylénique (VII) s'effectue suivant la méthode de Birch [5]. La méthyl-1 *trans*-bicyclo-(3.3.0) octanone-3 (II) [$\acute{E}_{15}$ 82°; infrarouge : ν(C=O), 1740 cm^{-1}; ν(CH_3), 1380 cm^{-1}, DNP, F 148°] obtenue par

cyclisation du diacide (F 139°) est homogène en CPPV (carbowax 20 M; température de la colonne : 90°) temps de rétention 16 mn 28 s (isomère *cis*, 14 mn 14 s). RMN ($CDCl_3$, réf. TMS) : singulet à $0{,}73 \cdot 10^{-6}$ (3 H) confirme la présence du groupe méthyle pour (II) se situant à des champs



plus faibles ($1{,}18 \cdot 10^{-6}$) pour l'isomère *cis*. Les protons cycliques apparaissent sous forme d'un massif élargi (12 H) compris entre 1,15 et $2{,}34 \cdot 10^{-6}$ ce qui permet une différenciation avec l'isomère de configuration *cis* dont les quatre protons en α du carbonyle sont fortement déblindés (massif à $2{,}27 \cdot 10^{-6}$) par rapport aux autres protons (6 H) (massif centré à $1{,}77 \cdot 10^{-6}$).

2. Spectrométrie de masse. — Le tableau ci-dessous indique les intensités relatives des différents pics pour les quatre cétones considérées.

	(I).	(II) (*).	(III).	(IV).
(M-29)........	–	–	20 %	100 %
(M-42)........	26 %	10 %	37	71
(M-43)........	100	43	100	57

(*) Pic de base : (M-94).

Les pics principaux résultent d'une coupure de la liaison C—C adjacente aux groupes carbonyle.

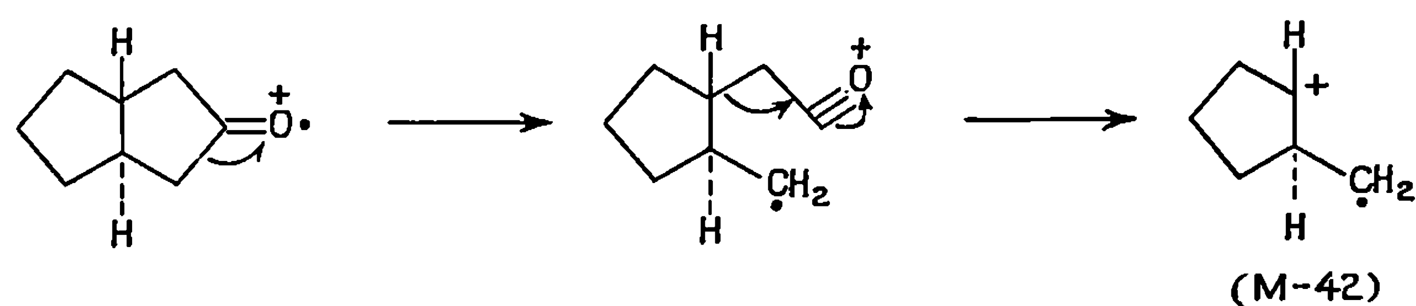
Le pic (M-29), pouvant correspondre à l'ion



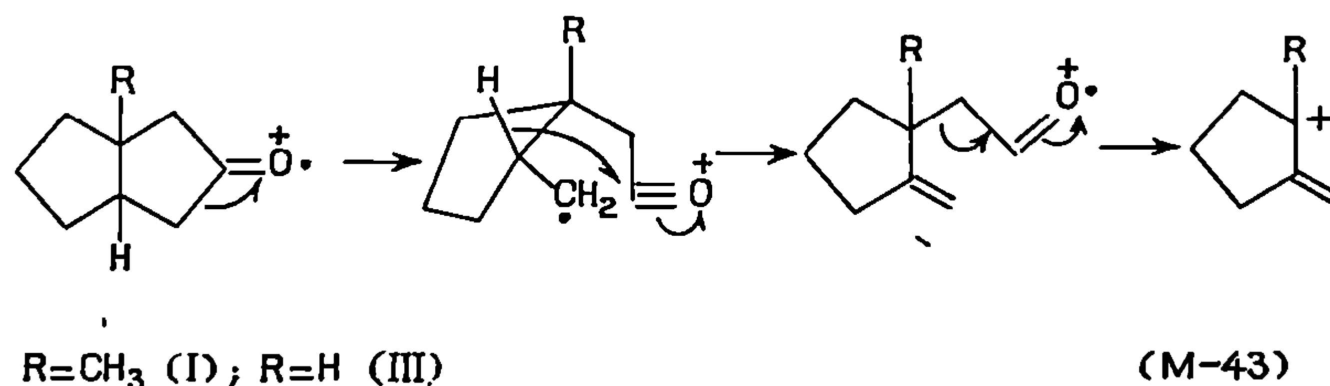
$$CH_3—(CH_2)_2—CH=CH—C\equiv O^{+},$$

n'apparaît qu'avec les cétones (III) et (IV), et de ce fait, les différencient des cétones méthylées (I) et (II).

L'ion (M-42), très important pour la cétone (IV), résulterait d'une double rupture de part et d'autre du carbonyle.



Par contre, l'ion (M-43), pic de base pour les cétones *cis* (I) et (III), peut être interprété suivant les propositions formulées par C. Djerassi et coll. (6) à propos de la méthyl-8 hydrindanone-2.



L'étude du schéma de la fragmentation sera précisée par l'examen des carbures correspondants et des cétones deutériées homologues.

En conclusion, cette étude met en évidence l'analogie de comportement des cétones de configuration *cis* (I) et (III), peu influencé par le radical méthyle. En série *trans*, la présence du radical méthyle angulaire semble jouer un rôle considérable; la fragmentation très importante du composé méthylé paraît être liée à l'augmentation de tension de l'édifice bicyclique.

(*) Séance du 20 mai 1970.

(1) N. A. Khafizova, E. S. Balenkova et S. I. Khromov, *Neftechimiya*, 2, 1965, p. 184.
(2) J. Bloomfield et S. L. Lee, *J. Org. Chem.*, 12, 1967, p. 3919.
(3) J. C. Jallageas, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1253.
(4) C. Djerassi, R. Riniker et B. Riniker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, p. 6362.
(5) S. F. Birch, W. J. Oldham, et E. A. Johnson, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 818.
(6) J. Karliner, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, p. 580.

(*Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.*, n° 115, *Laboratoire de Chimie organique pharmaceutique, Faculté de Pharmacie, et Institut de Pharmacie industrielle,* 12, *avenue Charles-Flahault,* 34-*Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système eau-alcool allylique.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système eau-alcool allylique, étudié pour la première fois, révéle l'existence d'une phase solide intermédiaire non stœchiométrique qui se décompose à —52°C. Cette phase subit une transformation entre —80 et —73°C. La zone de la solution solide s'étend sensiblement du mono au trihydrate. Le système présente en outre une démixtion liquide avec un point critique à —6,5°C.

Au cours de l'étude des systèmes binaires eau-alcool nous avons publié les diagrammes de phases concernant des alcools saturés réputés totalement miscibles à l'eau [(1) à (4)]. Nous avons alors constaté que cette miscibilité « complète » correspondait en réalité pour le propanol *n* (2) et le propanol$_2$ (3) à des zones de démixtion situées au-dessous de 0°C.

L'objet de cette Note est l'exploration du système eau-alcool allylique. Là aussi un domaine de démixtion liquide étendu en composition mais réduit en température est révélé. De plus, le diagramme d'équilibre montre une phase solide intermédiaire qui s'étend entre les compositions du mono et du trihydrate.

L'alcool allylique utilisé est un produit « Merck » anhydre dont le point de fusion se situe à — 129°C en concordance avec la valeur indiquées dans les tables de constantes (5). L'alcool anhydre présente la particularité de donner un verre par refroidissement brutal dans l'azote liquide. Il diffère en cela du méthanol (6) de l'éthanol (7) des deux propanols [(2), (3)] et du terbutanol (4) qui cristallisent tous spontanément dans les mêmes conditions. Lorsqu'il contient de l'eau, même en faible quantité, sa cristallisation devient laborieuse. Au refroidissement, le liquide en surfusion tenace devient visqueux et donne naissance à un verre. Des traitements thermiques à température favorable permettent d'obtenir la cristallisation de l'espèce chimique sollicitée. Il faut noter qu'ici les recuits ont duré 15 jours ou un mois à des températures variables selon la composition des mélanges. L'analyse thermique ne peut être conduite qu'à l'échauffement après obtention d'une cristallisation complète. Dans ce travail l'analyse différentielle a été couplée avec l'analyse thermique directe. Certains phénomènes trop peu énergétiques pour être suivis par la méthode directe sont au contraire

mesurables par la méthode différentielle qui a en outre l'avantage de révéler le signe de la thermicité. Toutes ces techniques mises au point par Rollet et son école ont été décrites dans des publications antérieures [(8), (9), (10)].

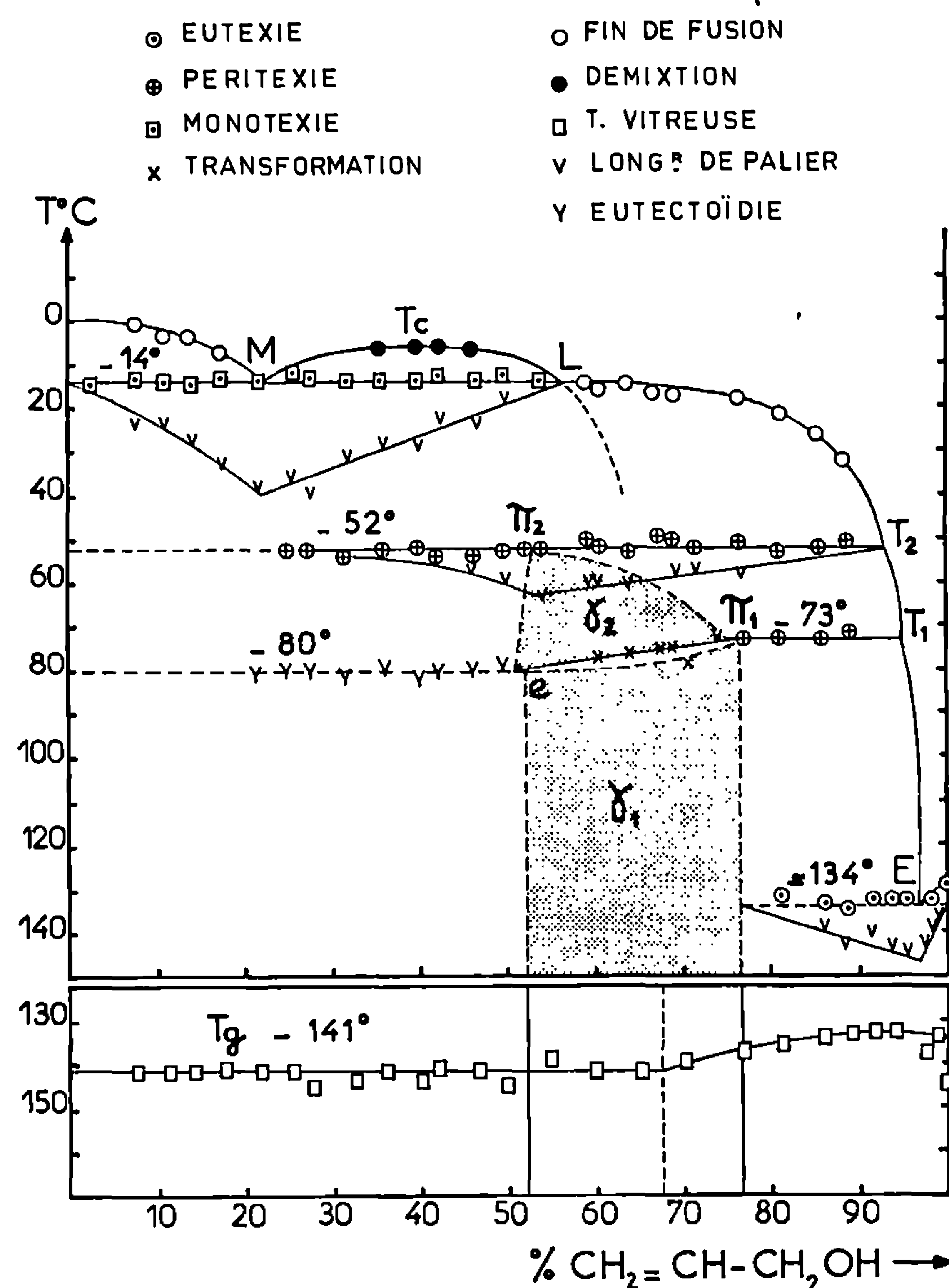
Le diagramme des équilibres entre phases est reproduit sur la figure. Les composition pondérales sont portées en abscisses et les températures centésimales en ordonnées. Certaines frontières de domaines sont indiquées en traits discontinus car les changements de variance qui leur correspondent n'ont donné lieu à aucun phénomène thermique décelable.

La branche de glace. — Elle s'abaisse jusqu'à — 52°C, mais est coupée par une monotexie qui provoque un long palier d'invariance à —14°C. La zone de démixtion liquide responsable de cet invariant s'étend à cette température de 22 % (M) à 56 % (L). Dans ces conditions il peut paraître étonnant qu'elle n'ait jamais été signalée (11). L'intervalle de température dans lequel elle se manifeste est d'ailleurs restreint (T_c : — 6,5°C). La zone de coexistence des deux phases liquides prend ainsi l'aspect d'un dôme aplati et la courbe de démixtion donne des accidents facilement repérables en analyse thermique. L'étude calorimétrique de l'invariant —14°C est indiquée sur la figure au-dessous du palier de la monotexie. Elle précise les abscisses des points M et L.

La phase solide intermédiaire. — A —52°C se produit une réaction péritectique au cours de laquelle la variété γ_2 de la phase solide se décompose en glace et en liquide T_2. Le palier d'invariance apparaît sur les courbes de tous les mélanges dont la composition est comprise entre 20 et 93 %. L'effet thermique est important et le graphique de Tammann porté sur la figure à cette température précise la composition des phases qui participent à cette réaction. L'abscisse du maximum π_2 (52 %) montre que le solide qui se décompose a sensiblement la composition d'un trihydrate ($C_3H_6OH.3H_2O$). Cependant la phase solide en équilibre avec les solutions saturées entre — 52° et — 73°C n'a plus cette composition et il faut admettre l'existence d'une solution solide.

Dans la zone des mélanges dont la composition est comprise entre 0 et 52 %, la phase solide intermédiaire accompagnée de glace cristallise très difficilement. Par trempe il y a vitrification du mélange. L'analyse thermique accuse la transformation du verre T_g à — 141°C. Mais la cristallisation ne se produit pas à l'échauffement. Il faut un recuit à — 90°C pendant près d'un mois pour l'obtenir, du moins lorsque la composition est supérieure à 20 %. L'analyse thermique montre un premier palier endothermique à — 80°C qui traduit une transformation allotropique de la phase intermédiaire $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$. L'effet thermique est peu important. Au-dessus la péritexie se manifeste à — 52°C.

Les phases non stœchiométriques γ_1 et γ_2. — Entre les compositions 51,80 % (trihydrate) et 76,24 % (monohydrate), la cristallisation est moins difficile. Il faut néanmoins, après la trempe et la disparition du verre à



— 141°C, maintenir le recuit (— 90°C) pendant trois semaines pour obtenir la cristallisation complète d'une phase unique : la solution solide γ_1. Cette phase se transforme en une seconde variété γ_2 a une température qui croît régulièrement de — 80 à — 73°C. Entre ces deux températures les deux solutions solides coexistent dans un étroit domaine biphasé. Au-dessus la solution solide γ_2 existe seule. C'est elle que déposent les solutions saturées entre — 52°C (T_2) et — 73°C (T_1).

Zone de l'eutexie. — En dessous de — 73°C, les solutions saturées laissent précipiter la solution solide γ_1 avec sensiblement la composition du monohydrate ($C_3H_5OH.H_2O$). Dans le domaine compris entre 76 et 100 % la cristallisation n'intervient qu'après recuit pendant 15 jours à — 90°C. La cristallisation de la solution solide étant obtenue un nouveau recuit de 2 à 3 h à — 140°C provoque celle de l'alcool anhydre. Les mélanges ainsi traités tenant moins de 93 % d'alcool accusent successivement une fusion entectique à — 134°C, puis une décomposition péritectique à — 73°C au cours de laquelle la phase γ_1 est en équilibre avec le liquide T_1 (94,5 %) et la solution solide γ_2 (75 %). Le graphique des effets ther-

miques fixe la composition du liquide eutectique E (97 %) et celle des deux phases solides qui participent à cet invariant : la solution solide (76 %) et l'alcool pur. Ce dernier précipite des solutions saturées le long d'une courte branche entre — 129 et — 134°C.

LA TRANSFORMATION VITREUSE. — Nous avons porté au bas de la figure, en décalant l'axe des températures, le diagramme des accidents T_g. La température T_g reste constante (— 141°C) de 8 à 68 %. Il y a donc formation de glace et d'un verre limite ayant à cette température la composition indiquée par le prolongement en pointillé de la zone de démixtion. Au-delà de 68 % T_g croît régulièrement, ce qui indique la formation d'un verre total.

Le tableau suivant rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme.

Nature de l'invariant.	T (°C).	Composition pondérale C_2H_5OH (%).	Réaction invariante à l'échauffement.
Eutexie E	—134	97	γ_1 (76 %) + $C_2H_5OH \rightleftharpoons$ liq. E
Eutectoïdie *e*	—80	51	$\gamma_1 \rightleftharpoons$ glace + γ_2
Péritexie π_1	—73	T_1(94,5)	$\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ + liq. T_1
Péritexie π_2	—52	T_2(93)	γ_2(52 %) $\rightleftharpoons$ glace + liq. T_2
Monotexie M	—14	M (22) L (56)	liq. M $\rightleftharpoons$ glace + liq. L
Point critique de miscibilité supérieure	—6,5	T_c(40)	–
Transformation vitreuse T_g	—141	Verre limite à 68 %	–

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 46.
(2) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1012.
(3) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1432.
(4) R. SANTI et PALET, *J. Phys. et Colloïd. Chem.*, 51, 1947, p. 837-839.
(5) *Handbook of chemistry and physics*, 47e éd.
(6) G. VUILLARD et M. SANCHEZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1877.
(7) G. VUILLARD et N. SATRAGNO, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 384.
(8) A. P. ROLLET, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(9) A. P. ROLLET et G. VUILLARD, *Comptes rendus*, 240, 1956, p. 383.
(10) G. VUILLARD, *Thèse*, Paris, 1957.
(11) M. EWERT, *Bull. Soc. chim. Belgique*, 46, 1937, p. 90.

(*Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,*
Centre Universitaire de Marseille,
Luminy, 70, route Léon-Lachamp,
13-*Marseille*, 9e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductances équivalentes limites du chlorhydrate d'anilinium et du phénate de potassium en milieux hydroéthanoliques et mobilités ioniques correspondantes.* Note (*) de MM. **Élias Bou Karam** et **Gérard Douhéret**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont mesuré les conductances équivalentes limites du chlorhydrate d'anilinium et du phénate de potassium dans des mélanges hydroéthanoliques allant de 0 à 100 % en poids de solvant organique. A partir de données de la littérature, ils ont pu en déduire les valeurs, dans ces mêmes milieux, des mobilités ioniques des ions anilinium et phénate, en vue d'une application ultérieure au calcul de tensions de diffusion selon la formule de Henderson.

De précédentes déterminations [1] nous ont amenés à établir des relations empiriques entre valeurs calculées, selon la formule de Henderson [2], et expérimentales, mesurées en milieu aqueux, au moyen de cellules galvaniques de concentration [3], de tensions de diffusion, à caractère hétéroionique simple. Ces relations étaient différentes, selon qu'un pont salin concentré était, ou non, incorporé dans la cellule galvanique, et devaient tenir compte, par ailleurs, de l'influence de la concentration en ions hydrogène.

Dans une perspective analytique générale, et dans un but particulier d'application à des travaux relatifs à la dissociation ionique, entrepris au Laboratoire [4], nous avons voulu établir l'existence d'éventuelles relations homologues des précédentes, pour des systèmes binaires hydroéthanoliques ($0 \leq x_s \leq 1$), aucune étude systématique n'ayant, à notre connaissance, été entreprise en ce sens.

La formule générale des tensions de diffusion a été mise sous la forme suivante par Henderson [2], dans le cas de systèmes isothermes et isobares, où le solvant est le même de part et d'autre de l'interface :

$$(1) \qquad \Phi_{\pm} = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U'_1 + V'_1) - (U'_2 + V'_2)} \ln \frac{U'_1 + V'_1}{U'_2 + V'_2},$$

où

$$(2a) \qquad U = \sum c_+ . \lambda_+^0,$$

$$(2b) \qquad V = \sum c_- . \lambda_-^0,$$

$$(2c) \qquad U' = \sum c_+ . \lambda_+^0 . |z_+|,$$

$$(2d) \qquad V' = \sum c_- . \lambda_-^0 . |z_-|.$$

Y figurent, outre les termes c et z, pourvus de leur signification habituelle, des termes λ_i^0, symbolisant la conductance équivalente limite de l'ion i.

La conductométrie peut nous fournir des données relatives aux mobilités ioniques, par ailleurs absentes de la littérature. Nous ne reviendrons

pas sur le principe de la détermination des conductances équivalentes limites, à partir desquelles on peut calculer les contributions ioniques individuelles par simple application des propriétés additives de λ_+^0 et λ_-^0, selon l'équation

(3) $$(\Lambda_0)_{i,j} = (\lambda_+^0)_i + (\lambda_-^0)_j,$$

d'où découlent les mobilités ioniques à dilution infinie par la relation

(4) $$u_\pm^0 = \frac{\lambda_\pm^0}{\mathcal{F}}.$$

Nous avons mis à profit le procédé de détermination de Λ_0 selon la méthode de Fuoss [5]. Les calculs ont été réalisés à l'aide d'une calculatrice électronique Wang 370, les instructions étant enregistrées sur des cartes perforées.

Le dispositif expérimental utilisé comprend un conductomètre « Biolyon » C 100 et sa sonde de mesure, dont la « constante » a été obtenue par mesure des conductivités spécifiques de solutions aqueuses de KCl et NaCl. La thermorégulation était assurée à ± 0,05°C, à l'intérieur d'une cellule de mesure à double enveloppe de diamètre suffisant pour éliminer les effets de paroi. L'ensemble, y compris le bloc d'agitation, est disposé au sein d'une cage de Faraday.

Deux produits ont été examinés : le chlorhydrate d'anilinium, préparé par barbotage de HCl gazeux dans l'aniline, et le phénate de potassium, obtenu sous forme d'hydrate par action d'une solution concentrée de potasse sur une solution concentrée de phénol, le tout dans l'éthanol anhydre.

Les conductances Λ ont été calculées à partir des données expérimentales relatives aux conductivités spécifiques de solutions, en présence respectivement d'un excès de phénol et d'aniline :

(5) $$\Lambda = \frac{1000.(\varkappa - \varkappa_s)}{c},$$

$\varkappa$ et $\varkappa_s$ étant respectivement les conductivités spécifiques de la solution et du solvant, exprimées en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU I.

Conductances équivalentes limites $\Lambda_0(\Omega^{-1}.cm^2.équiv^{-1})$ *en milieux eau-éthanol.*

Composé.	X_e: 0.	20.	40.	60.	80.	100.
C_6H_5—$NH_3^+Cl^-$	118,0	61,8	44,7	38,5	38,5	46,5
C_6H_5—OK (*)	109,2	60,4	43,0	35,4	35,0	38,2

(*) Valeurs interpolées ou extrapolées à partir des pourcentages expérimentaux respectifs de 19,71, 39,70, 59,69, 79,67 et 99,64 %.

Des données relatives aux produits de Walden des ions K^+ et Cl^- sont disponibles dans la littérature [6] pour les mélanges étudiés ; il est aisé de calculer les valeurs correspondantes de λ_i^0 et, à partir des relations (3) et (4), d'obtenir les valeurs recherchées. Ces données, relatives aux mobilités des ions $C_6H_5-NH_3^+$ et $C_6H_5-O^-$ sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Mobilités ioniques à dilution infinie
($10^4 \times u_\pm^0$ en $cm.s^{-1}/V.cm^{-1}$).

	X_e					
i.	0.	20.	40.	60.	80.	100.
K^+ [6]	7,62	4,32	2,95	2,36	2,22	2,44
Cl^- [6]	7,91	4,17	3,05	2,49	2,33	2,27
$C_6H_5-NH_3^+$	4,32	2,24	1,58	1,50	1,66	2,58
$C_6H_5-O^-$	3,69	1,94	1,50	1,31	1,40	1,52

Il est clair qu'un effet nivelant très important intervient dès que la teneur en constituant organique du mélange atteint 20 à 40 % en poids, soit environ 0,1 à 0,2 dans l'échelle des fractions molaires. Il est à prévoir, corrélativement, que l'ordre de grandeur des tensions de diffusion causées par ces composés sera plus faible qu'en milieu aqueux, et à un degré d'autant plus important que les mobilités cationique et anionique seront voisines les unes des autres.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) G. DOUHÉRET et G. DURANTHON, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1833.
(2) P. HENDERSON, *Z. Physik. Chem.*, 59, 1907, p. 118 et 63, 1908, p. 325.
(3) G. DOUHÉRET et G. DURANTHON, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1632.
(4) R. THUAIRE, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970 (sous presse) et résultats à paraître.
(5) R. M. FUOSS, L. ONSAGER et J. F. SKINNER, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 2581.
(6) H. O. SPIVEY et T. SHEDLOVSKY, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 2165.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *La théorie des sauts élémentaires dans les réactions gaz-métal, résolution par la méthode des zones.* Note (*) de M. **Michel Soustelle**, présentée par M. Georges Champetier.

Le mécanisme des réactions gaz-métal peut se décrire à partir d'un seul processus élémentaire : le saut d'une particule. L'ensemble des sauts conduit à un système d'équations différentielles dont une solution approchée, qui donne la loi cinétique, est obtenue en groupant les sauts en zones. Cette théorie met en évidence l'existence de diffusions dans le métal et l'influence de la face cristalline attaquée.

On considère, aujourd'hui, que les réactions entre un gaz et un métal, du type $G + M \rightarrow MG$, se déroulent par combinaison de quatre processus élémentaires [1]. Cette analyse conduit aux principales lois cinétiques et justifie l'influence de la pression du gaz. Une étude de ces processus et en particulier la recherche des modèles moléculaires des réactions interfaciales [[2], [3]], nous a conduit à admettre que, outre l'adsorption, un seul processus élémentaire permet le déroulement de la réaction.

Ce processus, qui se produit en phase solide, est le saut d'une particule d'une position à une autre. Si nous désignons respectivement par N et I une position normale et une position interstitielle pour une particule [4] dans un réseau solide, on peut envisager quatre types de sauts $N \rightarrow N$, $I \rightarrow I$, $N \rightarrow I$ et $I \rightarrow N$. Un saut peut se produire à l'intérieure de la même matrice solide, ce sera un saut homogène, un saut hétérogène fera passer la particule d'une matrice solide à une autre à travers l'interface.

Au cours d'un saut, la particule doit franchir une barrière de potentiel de hauteur E_0. Désignons respectivement par C_1 et C_2 les concentrations en particules (ramenées à l'unité de surface dans des plans perpendiculaires à la direction de saut) dans les positions initiale et finale. Soit C_0 le nombre maximal de positions finales par unité de surface. En s'inspirant de la théorie du complexe activé, on montre que la vitesse d'un saut élémentaire s'écrit :

$$v = \frac{kT}{h} C_1 \frac{C_0 - C_2}{C_0} e^{-\frac{E_0}{RT}},$$

Dans le cas particulier où les particules en mouvement sont très diluées, cette expression se simplifie car C_2 est négligeable devant C_0.

Il est évident que l'énergie d'activation E_0 dépend à la fois de la nature de la particule, des matrices solides de départ et d'arrivée et de la nature du saut.

Les modèles des sauts et l'expression des vitesses ont déjà été formulés au voisinage de l'interface solide-gaz [2] et de l'interface solide-métal [3]. En ce qui concerne les sauts de diffusion, la résultante de deux sauts inverses

donne la variation de concentration du $j^{\text{ième}}$ plan sous la forme (les particules diffusantes sont supposées diluées) :

$$\frac{dC_j}{dt} = -\vec{k}_j C_j + \overleftarrow{k}_j C_{j+1} + \vec{k}_{j-1} C_{j-1} - \overleftarrow{k}_{j-1} C_j.$$

La loi cinétique s'obtient théoriquement par l'intégration du système d'équations différentielles qui comporte l'équation d'adsorption ([2]), les deux équations de l'interface externe ([2]), les deux équations de l'interface interne ([3]), $n - 1$ équations de diffusion à travers le produit MG si l'épaisseur de ce produit est $y = na$ (a, distance réticulaire) éventuellement n' équations de diffusion à l'intérieur du métal et l'équation d'avancement de la réaction globale sous la forme dy/dt par exemple ; soit au total $n + n' + 5$ équations différentielles.

Dans le cas particulier où le film MG n'est pas rompu $(n + n')a'$ représente la demi-épaisseur initiale de la plaque métallique (a' est la distance réticulaire du métal).

On voit que, même dans le cas très simple où la somme $(n + n')$ reste constante, n varie avec le temps $[dn/dt = (1/a)\,(dy/dt)]$, ce qui modifie la nature de certaines équations du système.

Pour résoudre le problème, nous proposons la méthode approchée des zones. Nous définirons une zone comme une région, à l'intérieur d'un solide, dans laquelle les sauts sont de même nature. Par exemple, dans le cas où le solide MG non stœchiométrique est du type n à cations interstitiels, nous trouvons quatre zones : 1° la zone interfaciale externe avec des sauts du type $I \to N$; 2° la zone diffusionnelle dans MG avec des sauts $I \to I$; 3° la zone interfaciale interne avec des saut $N \to I$ et 4° la zone diffusionnelle métallique avec des sauts de lacunes $I \to I$.

Pour simplifier le système d'équations, nous supposerons que l'état stationnaire est établi à l'intérieur de chacune des zones. On réduit $n + n' + 3$ équations à 4 équations de zones. Pour cela, il faut admettre que dans les zones diffusionnelles, les énergies d'activation des sauts, donc les constantes de vitesse, sont indépendantes de l'abscisse. On montre que dans ce cas, le gradient de concentration est linéaire et on retrouve la loi de Fick et l'approximation de Wagner.

On constate alors que les équations obtenues sont identiques à celles de la théorie classique ([1]) en ce qui concerne la loi cinétique et l'influence de la pression du gaz. Mais on fait intervenir une influence complexe de la face attaquée du métal par l'intermédiaire de la zone interfaciale interne et la nécessité, dans certains cas, d'une autodiffusion dans le métal.

Les cas de cinétiques pures envisagées par la théorie classique se déduisent facilement de la méthode des zones, comme étant une approximation supplémentaire. La zone limitante sera celle qui présentera une énergie d'activation de saut grande par rapport à celle des autres. On constatera l'existence de cinq cas de cinétique pure.

On peut affiner la méthode des zones en remplaçant le profil horizontal de l'énergie d'activation dans les zones diffusionnelles par des profils à échelons tenant compte d'une modification possible de cette énergie aux extrémités de ces zones, au voisinage des interfaces. Le calcul montre qu'il est alors possible de rendre compte de la loi paralinéaire ainsi que de courbes cinétiques, situées au-dessous de la parabole classique, voisines de lois cubiques ou logarithmiques.

En conclusion, la théorie des sauts présente l'avantage d'uniformiser les processus élémentaires à l'intérieur d'un solide et de donner des modèles moléculaires aux réactions gaz-solide. Cette simplification met en évidence le parallélisme entre les réactions homogènes et les réactions hétérogènes, les actes élémentaires sont régis par les mêmes lois; seule la localisation de ces actes différencie les deux types de réactions. Cependant, les équations obtenues sont trop complexes et l'approximation des zones permet de retrouver des relations dont on sait qu'elles représentent correctement les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) J. Besson, M. Azzopardi, M. Caillet, P. Sarrazin et M. Soustelle, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1018 et 63, 1966, p. 1049; J. Besson et P. Sarrazin, *Ibid.*, 64, 1967, p. 852 et 65, 1968, p. 1957.

(2) M. Soustelle, *J. Chim. Phys.*, 66, 1970, p. 240.

(3) M. Soustelle, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(4) Par convention, pour une lacune, le nœud d'un réseau sera considéré comme une position I et un interstice comme une position N.

(Laboratoire de Cinétique hétérogène,
Département de Chimie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42-*Saint-Étienne, Loire.)*

PHOTOCHIMIE. — *Phosphorescence de certains photosensibilisateurs de spiropyrannes photochromiques : dérivés méta et parasubstitués de l'acétophénone.* Note (*) de MM. **Michel Mossé** et **Claude Balny**, présentée par M. Ivan Peychès.

Suite à un travail publié récemment sur des dérivés orthosubstitués de l'acétophénone, les auteurs ont étudié la phosphorescence des composés suivants : amino-3, amino-4, méthoxy-4, hydroxy-4 et phényl-4 acétophénones. Pour tous ces composés, les résultats obtenus montrent que la phosphorescence provient essentiellement d'un niveau triplet de type $\pi \to \pi^*$.

L'étude du photochromisme sensibilisé des spiropyrannes nous a amenés à étudier systématiquement la phosphorescence de l'acétophénone et de certains de ses dérivés de substitution sur le cycle aromatique. Ces composés constituent en effet des sensibilisateurs efficaces du photochromisme des spiropyrannes ; la connaissance comparative et quantitative de leurs spectres d'absorption et de leur émission de phosphorescence permet d'envisager une corrélation entre ces caractéristiques et le rendement de photochromisme sensibilisé ([1]). Dans une publication récente ([2]), nous avons présenté les résultats obtenus par la phosphorescence des dérivés orthosubstitués suivants : F, OH, NH_2 et sur l'acétophénone. Le travail ci-dessous concerne les dérivés parasubstitués OH—, NH_2—, OCH_3—, C_6H_5— acétophénones, ainsi que la métaaminoacétophénone.

1. Conditions expérimentales. — Les spectres d'absorption ont été mesurés à 20°C sur un spectrophotomètre « Perkin-Elmer », type 402 ; la phosphorescence est enregistrée à 77°K sur un spectrophosphorimètre « Aminco-Keirs », associé à un oscilloscope « Hewlett-Packard ».

Les produits commerciaux ont été purifiés et contrôlés de la façon suivante : les amino-3, méthoxy-4, hydroxy-4 acétophénones ont été recristallisées plusieurs fois dans l'éthanol, le cyclohexane et le benzène respectivement. La pureté de l'amino-4 acétophénone a été vérifiée par CPV. La phényl-4 acétophénone a été recristallisée trois fois dans l'éthanol et sa pureté vérifiée par CPV. Nous avons observé que, dans ce composé recristallisé plusieurs fois, la quantité de diphényle à l'état d'impureté était inférieure à 0,1 % en poids ; sur un échantillon moins bien recristallisé nous avons décelé 1,5 % de diphényle, mais, même à cette concentration, l'émission de phosphorescence du diphényle était indétectable.

Nous avons par ailleurs vérifié que les solvants utilisés n'émettaient pas de phosphorescence parasite.

2. Résultats et discussion. — Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau. Ils montrent, comme de nombreux travaux antérieurs [([3]), ([4]), ([5])], que la phosphorescence de tous les composés que nous

avons étudiés présente un caractère $\pi\pi^*$ plus ou moins prononcé en fonction du caractère électrodonneur du substituant du cycle aromatique.

a. Amino-3 acétophénone. — Comme dans le cas de l'amino-2 acétophénone [2], on note pour le dérivé métasubstitué un très fort abaissement de l'énergie des transitions $S_0 \rightarrow S_{1\pi\pi^*}$ et $T_{1\pi\pi^*} \rightarrow S_0$ par rapport à l'acétophé-

Solvants / Dérivés	E.P.A (5.5.2) — Toutes les λ sont à ± 5 nm	Φ	τ	MCH.I.P. (2.1) λexc	λem	Φ	τ
NH_2-3 Ac	DO 1 … Ip 0,4	0,01	0,6	315	440 / 460	0,2	0,65
NH_2-4 Ac	2,5 … 30	0,06	1	320	440 / 460	0,2	0,65
OCH_3-4 Ac	2 … 20	0,1	0,3	275	410 / 425 / 450	0,03	0,25
OH-4 Ac	1,5 … 20	0,1	0,45	275	410 / 425 / 450	0,4	0,3
C_6H_5-4 Ac	1 … 4	0,02	0,25	280 / 325	470 / 500 / 550	0,005	0,25
	200 300 400 500 λ nm						

Absorption (———), excitation (.....) et émission (—·—) de phosphorescence des différents composés dans l'éther isopentane éthanol et le méthyl-cyclohexane isopentane. Les ordres de grandeur du rendement quantique Φ ont été déterminés à titre indicatif d'après C. A. Parker dans *Photoluminescence of Solutions*, Éd. Elsevier. τ est le temps de vie en secondes (± 0,05 s).

none. Cet effet, plus nettement accentué en milieu polaire, est probablement dû à une très forte polarité de la molécule. Dans l'amino-3 benzophénone, Porter et Suppan [6] expliquaient ce phénomène en faisant intervenir un état excité beaucoup plus polaire que l'état fondamental, du type transfert de charge. L'émission que nous observons, particulièrement non structurée, peut être expliquée de façon analogue et proviendrait d'un état triplet T_{CT} de plus faible énergie que $T_{\pi\pi^*}$.

b. Amino-4; méthoxy-4 et hydroxy-4 acétophénones. — Les amino-4, méthoxy-4 et hydroxy-4 acétophénones émettent des phosphorescences comparables, peu structurées, de durée de vie plutôt longue, subissant un très léger déplacement bathochrome de quelques nanomètres si la polarité du solvant augmente. Nous admettrons qu'elles proviennent d'un niveau $\pi\pi^*$; la nature de cette émission s'explique par le caractère électrodonneur des substituants qui abaisse nettement l'énergie des transitions $\pi \to \pi^*$ et augmente faiblement celle des transitions $n \to \pi^*$. Les auteurs [(3), (5), (7), (8)] s'accordent généralement sur le caractère $\pi\pi^*$ du triplet émissif des dérivés hydroxy et amino. En ce qui concerne le dérivé méthoxylé, Kearns (5) admet que l'émission provient d'un niveau triplet de type $\pi\pi^*$ en solvant polaire; Lim (7) propose un mélange $n\pi^* + \pi\pi^*$ dans l'E. P. A. et une émission depuis un niveau $n\pi^*$ dans un solvant non polaire. Récemment, Takemura (3) a conclu, par des études de phosphorescence polarisée, à une émission depuis un niveau $\pi\pi^*$ en solvant non polaire. Nous pensons que l'émission dans les dérivés hydroxy-4 et méthoxy-4 se fait simultanément depuis plusieurs niveaux (8), mais avec une forte contribution du niveau $\pi\pi^*$. Au contraire, le caractère fortement électrodonneur du substituant amino semble caractériser nettement une émission $T_{\pi\pi^*} \to S_0$ et entraîne par ailleurs l'effet bathochromique plus net sur les absorptions $S_0 \to S_{1\pi\pi^*}$(320 nm dans MCH/IP et 325 nm dans l'E. P. A.) si on les compare aux transitions correspondantes de l'acétophénone.

c. Phényl-4 acétophénone. — Les caractéristiques de l'émission de phosphorescence observée pour la phényl-4 acétophénone sont très proches de celles qui ont été publiées antérieurement pour un composé très proche, la phényl-4 benzophénone [(6), (9)]. Terenin et Ermolaev ont montré l'existence dans ce dernier cas d'un transfert intramoléculaire de l'énergie d'excitation du groupement C=O à la partie aromatique de la molécule. L'émission de phosphorescence qu'ils ont observée est proche de celle du diphényle, quoique plus brève (0,3 s au lieu de 4 s) et déplacée vers les grandes longueurs d'onde ($\Delta\nu = 1\,400$ cm^{-1}). Nous observons les caractéristiques tout à fait identiques pour la phényl-4 acétophénone, ce qui est normal, car l'émission consécutive au transfert intramoléculaire sera peu influencée par la substitution sur la chaîne; le déplacement bathochromique des transitions $S_0 \to S_{1\pi\pi^*}$ et $T_{1\pi\pi^*} \to S_0$ par rapport au diphényle peut s'expliquer par l'allongement du système π sous l'influence de la double liaison (10). Lorsque l'on passe d'un milieu non polaire à un milieu polaire, il apparaît un faible déplacement bathochromique des bandes d'absorption et d'émission $\pi\pi^*$. Ceci explique qu'une bande d'absorption peut être décelée vers 340 nm (épaulement) en milieu non polaire; dans l'E. P. A. elle est encore mesurable, mais déplacée vers les courtes longueurs d'onde et partiellement masquée sous la transition $S_0 \to S_{1\pi\pi^*}$.

Il faut aussi noter pour ce composé que l'intensité de la phosphorescence est beaucoup plus faible en milieu non polaire qu'en milieu polaire. Comme la fluorescence n'est détectée dans aucun des deux milieux par excitation à 280 nm, nous pensons qu'il existe en milieu non polaire une forte désactivation non radiative depuis les niveaux singulets les plus bas. Ce phénomène, observé également par Griffin [8] pour les composés que nous avons étudiés, ne trouve pas d'explication satisfaisante. Pour des dérivés azaaromatiques, Kropp [11] et d'autres auteurs ont fait une observation identique qu'il expliquent par la formation de dimères entraînant une chute des émissions de luminescence. (Il existe cependant dans les deux milieux une émission de fluorescence à 385 nm par excitation dans la bande située vers 340 nm.) Des mesures complémentaires sont nécessaires sur les dérivés que nous avons étudiés pour envisager une pareille explication du phénomène observé.

Les recristallisations et les mesures de CPV ont été effectuées par nos collègues Charles Audic et Alain Hinnen.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) M. Mossé, 3rd *UIPAC Symposium on Photochemistry*, Saint-Moritz, July 1970.
(2) C. Balny, M. Mossé, C. Audic et A. Hinnen, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1559.
(3) T. Takemura et H. Baba, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 42, 1969, p. 2756.
(4) G. Porter et P. Suppan, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 3375.
(5) D. R. Kearns et W. A. Case, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5087.
(6) G. Porter et P. Suppan, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 1664.
(7) E. C. Lim, Y. Kanda et I. Stanislaus, *Proceed. Mol. Lum. Int. Conf.*, 1968, éd. Benjamin (N. Y.), 1968, p. 111.
(8) A. N. Griffin, *Photochem. Photobiol.*, 7, 1968, p. 159.
(9) V. Ermolaev et A. Terenin, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 698.
(10) R. N. Nurmurkhametov, *Opt. Spectry.*, 23, 1967, p. 209.
(11) J. L. Kropp, Tech. Rep. AFML-TR 68220, 1968, Avail. U. S. Clearinghouse.

(M. M. : *Compagnie de Saint-Gobain, Services Communs de la Recherche,*
B. P. n° 8, 92-*Antony, Hauts-de-Seine;*
C. B. : *Institut de Biologie physicochimique, Service de Biospectroscopie,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

SPECTROMÉTRIE DE MASSE. — *Formation de radicaux libres par décomposition de l'éthane à très basse pression sur le rhénium à haute température.* Note (*) de MM. **Michel Kornmann, Bernard Weber** et **Albert Cassuto**, présentée par M. Maurice Letort.

On a mis en évidence par spectrométrie de masse différents radicaux libres produits lors de la décomposition hétérogène de l'éthane à des pressions de l'ordre de 10^{-6} Torr sur du rhénium entre 1900 et 2 700°K.

On observe des radicaux libres bicarbonés dont la quantité passe par un maximum quand la température croît. Des radicaux libres monocarbonés apparaissent à des températures supérieures.

Ceci est interprété en supposant que les radicaux s'adsorbent et se décomposent en position debout à la surface du métal (adsorption en un seul site).

Depuis Eltenton [(1), (2), (3)], une technique classique de détection des radicaux libres consiste à utiliser la spectrométrie de masse en fixant la tension d'accélération des électrons à une valeur comprise entre le potentiel d'ionisation du radical libre et le potentiel d'apparition du même ion issu d'une molécule de masse supérieure.

Différents auteurs ont ainsi observé la décomposition d'hydrocarbures sur des métaux réfractaires [(4) à (9)] dans le but de déterminer les propriétés physiques des radicaux libres qui sont parfois formés.

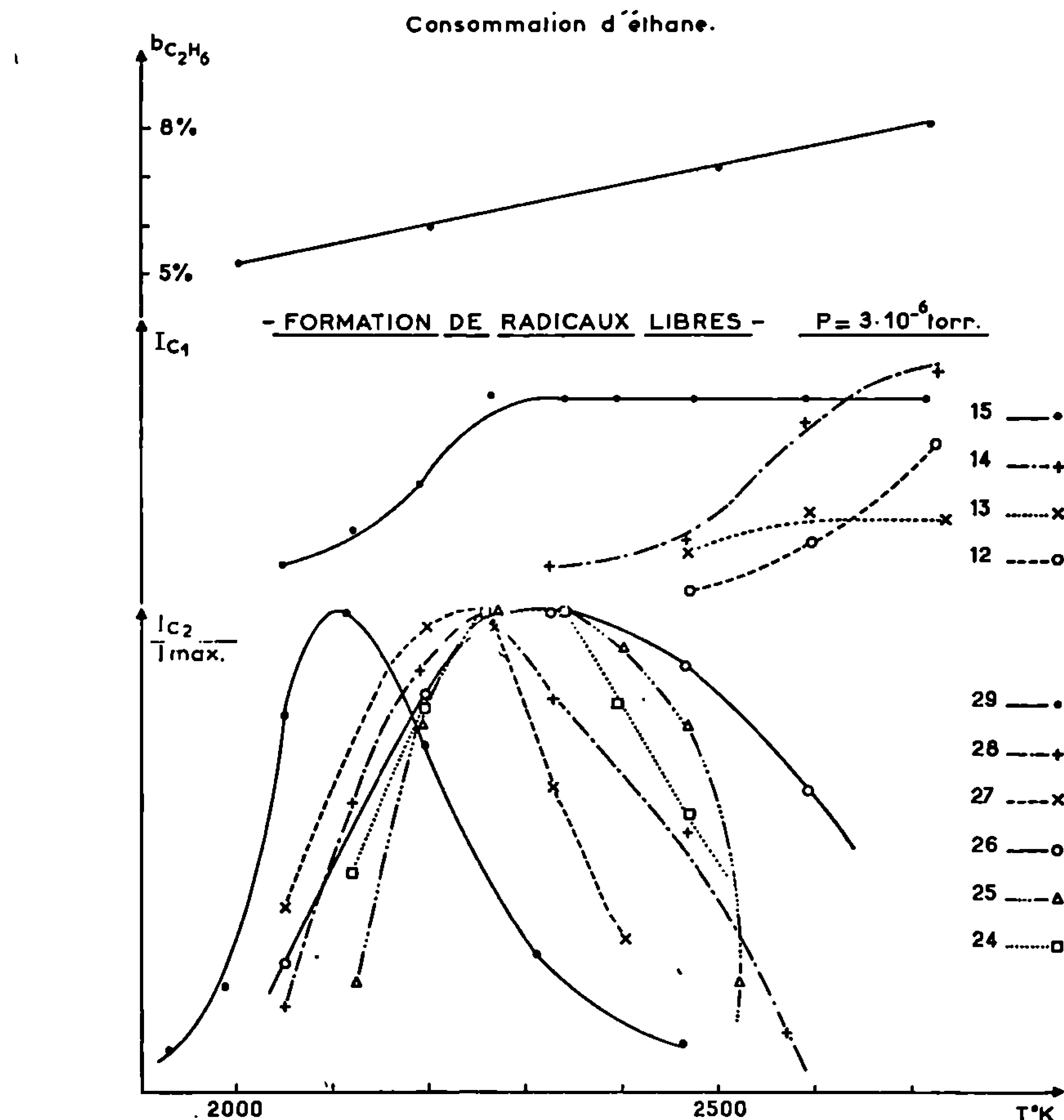
Lors de la décomposition de l'éthane sur du rhénium à haute température (10), l'un de nous a mis indirectement en évidence la formation de radicaux libres. Leur identification est l'objet de la présente Note.

Le montage expérimental (11) est constitué par une enceinte à ultra-vide reliée à un dispositif d'introduction de gaz et à un groupe de pompage qui permet d'atteindre une pression résiduelle de 10^{-10} Torr. Dans l'enceinte à vide, on trouve la source ouverte d'un spectromètre de masse (12) en vision directe d'un ruban de rhénium qui peut être porté jusqu'à une température de 2 500°K par effet Joule. Une partie des espèces issues de ce ruban traverse la source du spectromètre de masse sans choc préalable sur les parois. Un interrupteur de faisceau permet de distinguer les particules instables ou condensables des espèces stables, lorsqu'elles sont formées sur le ruban. Le spectromètre de masse est étalonné en énergie en comparant le potentiel d'ionisation expérimental de l'éthane (masse 30) avec celui de la littérature (13). Compte tenu de cette correction, toutes les mesures ont été effectuées 1 V au-dessus du potentiel d'ionisation du radical donné par la littérature [(5), (13), (14)]. Les énergies des électrons utilisés sont dans ces conditions comprises entre 8 et 12 eV.

Sur la figure, on a tracé conjointement pour une pression de 3.10^{-6} Torr, la variation avec la température du rendement de décomposition de l'éthane par choc (10) et les intensités correspondantes des différents ions observés. Les pics qui apparaissent aux masses 29 à 24 présentent un maximum et leur intensité I a été normalisée sur la figure par rapport à ce maximum I_{max}.

Les pics correspondants aux masses 15-12 croissent avec la température. Le spectromètre n'est pas assez sensible pour détecter l'hydrogène atomique éventuellement formé.

Le radical éthyle C_2H_5 (masse 29) est mis en évidence de façon indubitable. On pourrait penser que les pics qui apparaissent aux masses inférieures à la masse 29, appartiendraient au spectre de masse du radical éthyle,



et que ce spectre varierait avec la température ([15]). Cette hypothèse semble pourtant peu vraisemblable en raison des faibles énergies utilisées et des intensités absolues des différents ions qui sont du même ordre de grandeur.

Tous les ions, y compris l'ion de masse 28, sont sensibles à l'interrupteur : leur intensité tombe à zéro quand l'interrupteur est fermé. L'ion de masse 28 ne peut donc pas correspondre à une molécule stable, comme l'éthylène. La forme différente des courbes correspondant aux ions 29 et 28, 27, 26, 25, 24 laisse à penser que l'on est en présence d'au moins deux espèces bicarbonées distinctes, le radical éthyle et un radical de formule globale C_2H_4 qui pourrait avoir la structure CH_3—CH; les radicaux C_2H_3, C_2H_2, C_2H, C_2 sont peut-être aussi formés. La valeur des énergies utilisées est telle que la présence de radicaux libres méthyle et méthylène est certaine. Il existe

donc bien des biradicaux responsables de la formation observée de polymères sur les parois du réacteur [10].

La formation du seul radical éthyle aux températures les plus basses nous conduit à penser que l'adsorption initiale de l'éthane se fait sous la forme du radical adsorbé sur un seul site en position « debout » sur la surface.

Dans l'étape suivante, le radical éthyle se décompose. Il peut le faire en restant, soit en position « debout », soit en se couchant. S'il se couche, il s'adsorbe en deux sites et l'on se retrouve dans le cas de l'adsorption de l'éthylène sur rhénium, adsorption qui ne donne pas de radicaux libres en quantité notable à haute température [[5], [16]]. L'existence des radicaux CH_3 et CH_3CH montre bien que le radical se décompose en position debout.

Le même type de raisonnement prouve que, si les radicaux C_2H_2, C_2H, C_2 existent, c'est que l'on n'est pas passé par le stade d'acétylène adsorbé [5] et que le radical a continué de se décomposer en position debout.

Ces expériences permettent donc de montrer que l'éthane s'adsorbe et se décompose progressivement à haute température en position « debout » et donne ainsi des radicaux libres, alors que l'on a montré que l'éthylène et l'acétylène se décomposent en position « couchée » [17] sans former de radicaux libres de façon notable.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) G. C. Eltenton, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 455.
(2) G. C. Eltenton, *J. Phys. Colloid. Chem.*, 52, 1948, p. 463.
(3) G. C. Eltenton, *Rev. Inst. Fr. Petrol. Ann. Com. Liq.*, 4, 1949, p. 468.
(4) P. Le Goff et M. Letort, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 480.
(5) Pham Dong, *Thèse*, Paris, 1965.
(6) A. J. B. Robertson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 199, 1949, p. 394.
(7) D. J. Fabian et A. J. B. Robertson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 237, 1956, p. 1.
(8) P. H. Dawson et A. J. B. Robertson, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 157.
(9) V. M. Griaznov, K. Maldonado et E. Khares, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 184-5, 1969, p. 1135.
(10) M. Kormann (à paraître).
(11) B. Weber, J. Fusy et A. Cassuto, *Proc. Int. Conf. Mass Spectroscopy* (Kyoto, septembre 1969).
(12) B. Weber, B. Bigeard et A. Cassuto, *Rev. Phys. appl.*, 4, 1969, p. 373.
(13) V. I. Vedeneyev, L. V. Gurvich, V. N. Kondratyev, V. A. Medvedev et Ye. L. Frankevitch, *Bond energies, ionisations potentiels and electron affinities*, Edward Arnold Publ., London, E. A., 1962.
(14) F. H. Field et J. L. Franklin, *Electron impact phenomenon*, Academic Press, New York, 1957.
(15) A. Cassuto, in *Mass Spectrometry* (Reed édit), Academic Press (London-New York), 1965.
(16) R. Ducros, et P. Le Goff, *Surf. Science*, 14, 1969, p. 197.
(17) M. Kormann, R. Ducros, A. Cassuto et P. Le Goff, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(*Centre de Cinétique physique et chimique du C.N.R.S., 54-Villers-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Frottement intérieur dans l'alliage* CoPt *équiatomique.* Note (*) de MM. **Wladislaw Chomka**, **Jeffrey Belson**, **Philippe Eurin** et **Jean Paulevé**, transmise par M. Louis Néel.

Le frottement intérieur observé dans l'alliage CoPt au cours de recuits après trempe, se révèle très sensible aux variations de l'amortissement dû aux effets magnétoélastiques, sous l'influence du développement de l'anisotropie magnétique induite et de l'ordre CoPt.

L'ordre dans l'alliage équiatomique CoPt s'établit très rapidement près de la température critique et une trempe rapide est nécessaire pour retenir un état assez bien désordonné. L'étude des propriétés magnétiques de ces échantillons trempés a montré, dès 520°K, des phénomènes de diffusion qui se traduisent par le développement d'ordre directionnel et d'ordre CoPt ([1]).

Pour compléter l'étude de ces alliages, nous présentons ici quelques résultats de mesures de frottement intérieur effectuées sur un alliage CoPt 49-51 (température critique d'ordre : $\theta = 1083°K$). L'étude a été réalisée au moyen d'un pendule inversé ([2]) sur des fils polycristallins de diamètre 0,8 mm et de longueur 38 mm, à une fréquence voisine de 1,4 Hz.

Les résultats des mesures sont présentés sur la figure qui montre les variations du frottement intérieur (mesuré par Q^{-1}) à une température croissante, pour une amplitude maximale de la déformation relative de $1,5.10^{-5}$.

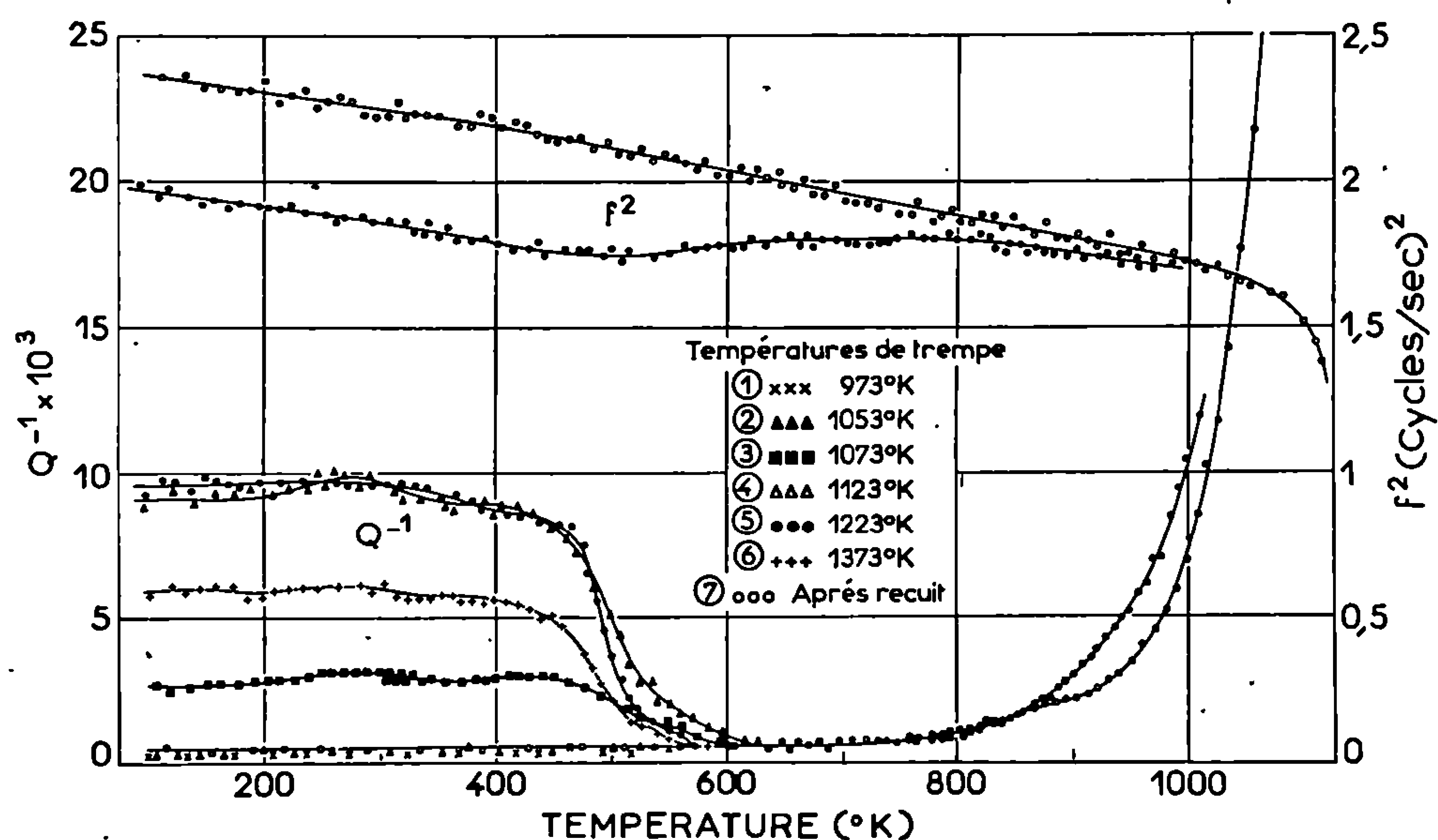
Les courbes 1 à 6 correspondent au même échantillon trempé à partir de températures situées de part et d'autre de la température critique d'ordre θ et la courbe 7 est relevée sur cet échantillon bien ordonné par un refroidissement lent.

Si les échantillons dans les états 3, 4, 5 et 6 sont étudiés en présence d'un champ magnétique suffisant pour les saturer, les valeurs du frottement intérieur, observées au-dessous de 600 °K, sont ramenées au niveau des courbes 1, 2 et 7. Ceci permet d'attribuer les valeurs élevées de Q^{-1}, observées sur ces échantillons, à l'amortissement dû au mouvement des parois de domaines magnétiques sous l'influence des contraintes, par effet magnétoélastique ([3]). L'amortissement observé croît d'ailleurs avec la déformation comme le prévoit la théorie dans ce cas. Le niveau du frottement intérieur obtenu pour un échantillon ordonné ou mesuré sous champ est sensiblement constant ($Q^{-1} \sim 6.10^{-4}$) de 80 à 700°K et indépendant de l'amplitude. On peut donc penser que cet effet résiduel est dû au mouvement de dislocations bien ancrées ([4]). Aux températures plus élevées, Q^{-1} augmente fortement pour tous les échantillons.

On constate que le frottement intérieur observé sans champ, à basse température est élevé lorsque la trempe s'effectue à partir d'une température

supérieure à θ et faible dans le cas contraire. Les résultats, dans ce dernier cas, sont d'ailleurs identiques à ceux de l'échantillon bien ordonné. Cette variation extrêmement rapide de Q^{-1} avec la température de trempe, au voisinage de θ, montre que l'ordre CoPt joue un rôle primordial : l'amortissement dû à l'effet magnétoélastique disparaît en effet avec l'établissement de cet ordre qui, par les contraintes et les fortes anisotropies qu'il introduit, bloque le mouvement des parois et augmente le champ coercitif ([5]).

La figure montre que, au cours des recuits, le frottement intérieur sans champ, qui varie très peu de 100 à 450°K, décroît rapidement et défini-



Valeurs de Q^{-1} et f^2 au cours de recuits à température croissante.

tivement entre 450 et 600°K jusqu'à la valeur observée sur les échantillons ordonnés : en même temps, l'influence de l'amplitude de déformation s'atténue. On constate que cette diminution de Q^{-1} se situe dans la zone de température où les mesures magnétiques ([1]) ont mis en évidence le début du développement, par recuit, de l'ordre directionnel et de l'ordre CoPt. Le développement de cet ordre, ici encore, fait donc disparaître progressivement l'influence de l'effet magnéto-élastique et nous ramène aux valeurs de Q^{-1} de l'état bien ordonné dans lequel les parois sont totalement immobilisées.

On note toutefois que les valeurs du frottement intérieur, dans la région de sa décroissance, sont très sensibles à l'état magnétique de l'échantillon et qu'une simple impulsion de champ magnétique, par exemple, augmente de 20 % environ les valeurs de Q^{-1} et retarde leur décroissance ultérieure. Cette augmentation de frottement intérieur, après une impulsion de champ magnétique qui modifie la distribution des parois, n'est pas observée

aux températures inférieures à 400°K. On peut donc penser que, dans ce cas, le blocage partiel (courbes 3, 4, 5 et 6) ou total des parois (courbes 1 et 2) est dû à la présence dans l'échantillon de zones d'ordre CoPt réparties uniformément. L'effet observé vers 500°K, montre au contraire que dans ce cas, les parois ne retrouvent pas une position aussi stable qu'avant l'impulsion de champ magnétique. Or, nous sommes dans une zone de température où l'autodiffusion est notable. Les parois étaient donc vraisemblablement fixées, pour une part, par l'anisotropie magnétique induite qui s'était développée à leur emplacement pendant le traitement thermique précédent l'impulsion de champ. Cette impulsion les a écartées définitivement de cette position particulièrement stable, ce qui explique l'accroissement du frottement intérieur. Aux températures plus élevées l'ordre CoPt qui continue à se développer, devient suffisant pour immobiliser à lui seul les parois et on rejoint les valeurs Q^{-1} de l'état bien ordonné.

Sur la figure, on a également rapporté les variations de f^2, carré de la fréquence du pendule. Ce terme est proportionnel au module de cisaillement. On note, là aussi, une différence importante entre l'état ordonné et l'état trempé à partir d'une température supérieure à θ. Dans ce dernier cas, au-dessus de 500°K, les valeurs du module rejoignent aussi celles de l'état ordonné, toutefois, cette évolution s'amorce plus tard et se prolonge plus longtemps que pour le frottement intérieur. Cette variation est donc due à un état d'ordre bien plus avancé que celui qui suffit à supprimer l'effet magnétoélastique.

En conclusion, on retiendra essentiellement que par l'influence de l'effet magnéto-élastique, le frottement intérieur peut être extrêmement sensible aux phénomènes d'autodiffusion et de mise en ordre dans un alliage magnétique.

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) P. EURIN et J. PAULEVÉ, *I.E.E.E. Trans. Magn.*, 5, 1969, p. 216.
(2) A. SALVI, D. DAUTREPPE et E. FRIESS, *Rev. Se. Instr.*, 36, 1965, p. 138.
(3) A. COCHARDT, *Magnetic Properties of Metal and Alloys*. American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1959, p. 251-279.
(4) A. GRANATO et K. LÜCKE, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 583.
(5) P. GAUNT, *Phil. Mag.*, 13, 1966, p. 579.

(*Section de Physique du Solide,*
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
Cedex n° 85,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phase orthorhombique* $ThMo_2O_8$ *basse température*. Note (*) de MM. **Jean Thoret**, **Alexandre Rimsky** et **William Freundlich**, présentée par M. Jean Wyart.

L'oxyde ternaire $ThMo_2O_8$ existe sous deux formes allotropiques α et β, dont la température de transition se situe vers 950° [(1), (2)]. Des monocristaux de la phase basse température ont été préparés, soit par des recuits prolongés, soit en utilisant des fondants, molybdate de plomb notamment. Les paramètres de la maille sont : $a = 9{,}74$ Å, $b = 10{,}22$ Å et $c = 14{,}46$ Å. La densité mesurée $d = 5{,}01$, conduit à huit groupements formulaires.

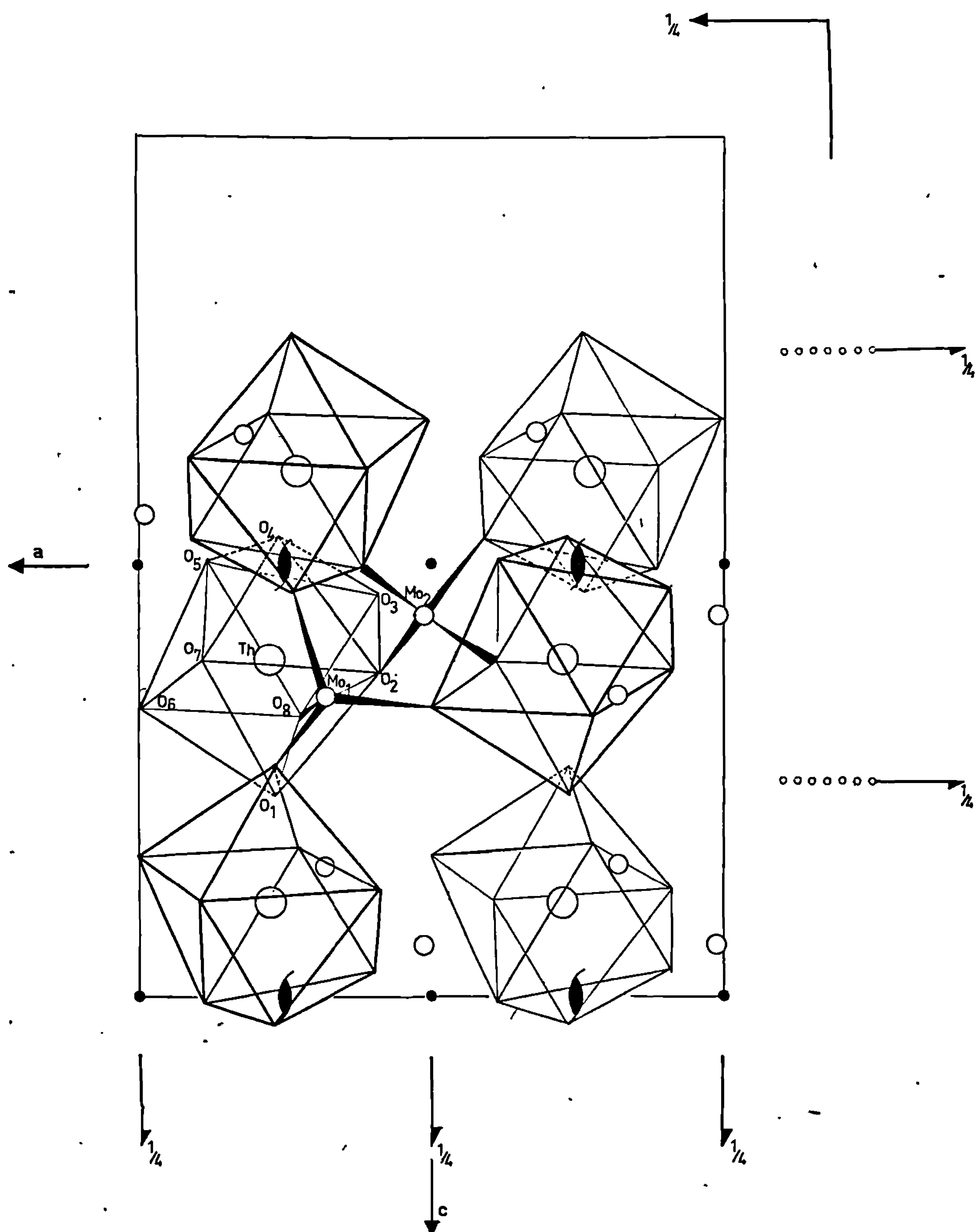
L'existence des seules conditions de réflexion : $h = 2n$ pour $(h0l)$, $k = 2n$ pour $(hk0)$ et $l = 2n$ pour $(0kl)$ d'une part, et le test de Philipp et Rogers (3) révélant la présence d'un centre de symétrie d'autre part, sont compatibles avec le groupement de recouvrement P*cab* de classe de symétrie *mmm*.

Les positions des atomes de thorium et molybdène ont été déduites des diagrammes vectoriels de Patterson et confirmées par les sections de densité électronique. Les atomes d'oxygène ont été placés par l'étude du résidu de la densité électronique.

Cette structure a été affinée sur ordinateur « C. D. C. 3600 », selon un programme procédant par essais et retouches de Rimsky et Borène (4), avec l'introduction du facteur d'agitation thermique isotrope. Après correction des erreurs systématiques (5), le coefficient de validité des cristallographes R a été abaissé à la valeur de 0,118 avec une corrélation de Gauss-Pierson de 98 % sur l'ensemble des strates *h0l*, *h1l*, *h2l*, *h3l* et *h4l*; soit 604 réflexions non-équivalentes. L'affinement final a été réalisé à l'aide du programme de moindres carrés, utilisant la matrice complète de Busing et Lévy (6) avec introduction de la dispersion anomale; le coefficient R a atteint la valeur de 0,102.

Le tableau ci-dessous résume les positions atomiques :

	Positions de Wyckoff.	*x*.	*y*.	*z*.	B (Å²).
Th	8 *c*	0,275	0,465	0,108	1,162
Mo_1	8 *c*	0,181	0,103	0,152	1,142
Mo_2	8 *c*	0,001	0,725	0,060	1,110
O_1	8 *c*	0,265	0,497	0,265	1,380
O_2	8 *c*	0,089	0,617	0,125	0,220
O_3	8 *c*	0,092	0,371	0,032	2,562
O_4	8 *c*	0,262	0,553	0,967	1,667
O_5	8 *c*	0,381	0,347	0,987	1,634
O_6	8 *c*	0,500	0,457	0,163	1,876
O_7	8 *c*	0,390	0,651	0,111	1,329
O_8	8 *c*	0,225	0,274	0,175	1,094



Projection de la structure sur le plan (010).

L'atome de thorium, placé sensiblement au centre d'un polyèdre presque régulier à douze faces triangulaires, est distant de 2,30 à 2,39 Å des huit sommets occupés par les atomes d'oxygène. Les deux atomes de molybdène sont distants chacun respectivement de 1,70 et 1,92 Å et 1,75 à 1,81 Å des quatre atomes d'oxygène situés aux sommets de tétraèdres. Les polyèdres et les tétraèdres sont reliés entre eux par leurs sommets (*figure*).

Ainsi les atomes de thorium et de molybdène mettant respectivement en jeu 1/2 et 3/2 de valence électrostatique avec les atomes d'oxygène, assurent l'électroneutralité de l'ensemble.

Nous retrouvons les tétraèdres MoO_4 signalés lors de l'étude de la structure de la phase haute température [7], mais les atomes de thorium ont une configuration toute différente, ils sont octocoordonnés.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) V. K. TRUNOV et L. KOVBA, *Vest Mosk Univ.*, Ser. 11, Khim, 18, n° 3, 1963, p. 60.

(2) W. FREUNDLICH et J. THORET, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 96.

(3) PHILIPP et ROGERS, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 210.

(4) BORÈNE, *Thèse*, Paris, 1967, n° C.N.R.S. A.O. 1121.

(5) RIMSKY, *Thèse*, Paris, 1958, n° 809.

(6) W. R. BUSING et M. A. LÉVY, Programme ORFLS (sur ordinateur « 3 600 »).

(7) J. THORET, A. RIMSKY et W. FREUNDLICH, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1682.

(Laboratoire de Chimie minérale,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e
et *Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,*
associé au C.N.R.S.,
9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par diffraction des rayons X et des neutrons, des ferromanganites spinelles* $x\,Mn_3O_4 + (1 - x)\,Cu(Fe\,Cr)\,O_4$. *Relations entre distribution cationique et distorsion cristalline.* Note (*) de MM. **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par diffraction des rayons X et des neutrons de ces ferromanganites de cuivre confirme quantitativement le role fondamental du manganèse à l'état d'ionisation + 3 dans la distorsion tétragonale, qui apparaît pour une concentration critique de cet ion dans les sites octaédriques de 55 %.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que la distorsion tétragonale apparaît dans ces manganites spinelles pour une valeur de la composition x voisine de 57/96 et se traduit par une discontinuité dans la variation de la racine cubique du volume de la maille.

Les mesures d'intensités de diffration des rayons X et des neutrons [2] ont été faites sur des composés choisis dans le but de suivre l'évolution de la distribution qui conduit à la distorsion du réseau.

La figure 1 montre les composés que nous avons étudiés, replacés dans leur diagramme de phases (la zone centrale — $53/96 < x < 61/96$ — est agrandie). Ils sont repérés par un indice suivi de la lettre S s'il s'agit de composés préparés à 830 ou 980 °C, des lettres SHT s'il s'agit de composés recuits à haute température, des lettres SBT s'il s'agit d'échantillons recuis à basse température.

1. Distribution des composés (*fig.* 2). — A partir des mesures d'intensités de diffraction, nous avons calculé pour chacun des cations le rapport du nombre de cations dans les sites octaédriques au nombre total des mêmes cations dans les deux sortes de sites. Ces rapports rendent compte de l'évolution générale de la distribution et permettent de visualiser la préférence d'un ion pour une sorte de site.

a. Distribution des mixtes cubiques. — Les variations de ces rapports Mn_{oct}/Mn_{tot}, Cu_{oct}/Cu_{tot}, Fe_{oct}/Fe_{tot}, en fonction de la composition, représentées respectivement sur les figures 2 *a*, 2 *b*, et 2 *c* ($0 < x < 55/96$) appellent les remarques suivantes :

— l'inversion partielle du manganèse est constante de $x = 1/6$ à $x = 55/96$, et voisine de 0,56;

— de même, le rapport Cu_{oct}/Cu_{tot} varie peu avec la composition : il est voisin de 0,56.

— pour les compositions supérieures ou égales à 1/3, le fer a une nette préférence pour les sites octaédriques ($Fe_{oct}/Fe_{tot} \simeq 0,78$).

b. Distribution des mixtes tétragonaux. — Les variations des mêmes rapports reportés sur les figures 2 *a*, 2 *b*, et 2 *c* ($54/96 < x \leq 1$) suscitent les constatations suivantes :

— le pourcentage d'atomes de manganèse dans les sites octaédriques est constant et égal à 66 % (distribution du composé extrême Mn_3O_4) ;

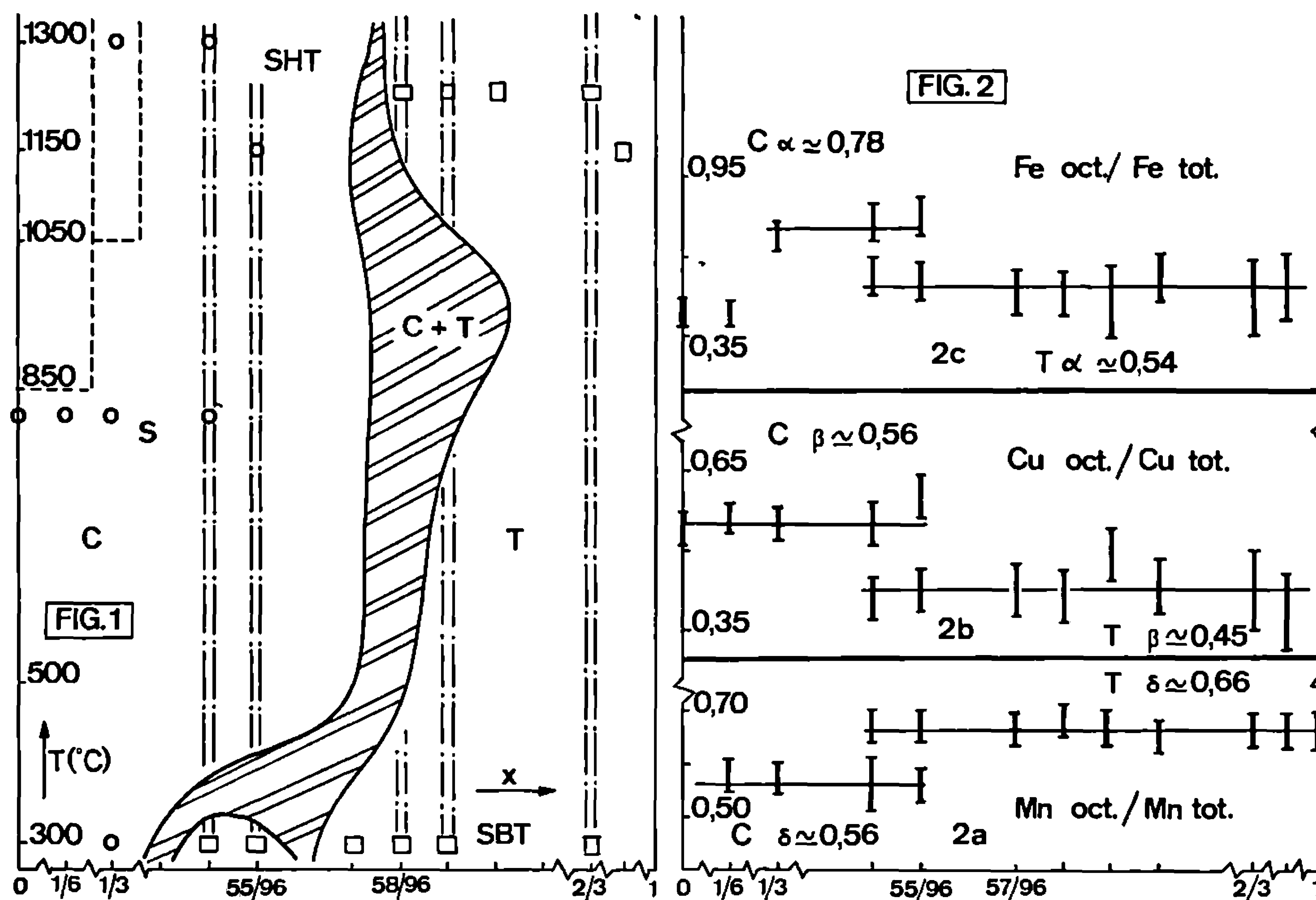


Fig. 1. — Composés étudiés au point de vue distribution, replacés dans leur diagramme de phases.

Fig. 2. — Variation des rapports $\delta = Mn_{oct}/Mn_{tot}$ (*fig.* 2 *a*), $\beta = Cu_{oct}/Cu_{tot}$ (*fig.* 2 *b*), $\alpha = Fe_{oct}/Fe_{tot}$ (*fig.* 2 *c*), en fonction de la composition.

— le fer et le cuivre marquent une légère préférence, l'un pour les sites octaédriques ($Fe_{oct}/Fe_{tot} \simeq 0{,}54$), l'autre pour les sites tétraédriques ($Cu_{oct}/Cu_{tot} \simeq 0{,}45$)

2. Relations entre distribution cationique et distorsion cristalline. — Les trois rapports Mn_{oct}/Mn_{tot}, Cu_{oct}/Cu_{tot}, Fe_{oct}/Fe_{tot} varient brusquement au moment de la distorsion (*fig.* 2) qui se traduit donc par une migration très nette du manganèse dans les sites octaédriques, compensée par le passage du fer et du cuivre dans les tétraèdres. La phase tétragonale apparaît dès que les 2/3 du maganèse occupent les sites octaédriques. Cette migration est effective aussi bien pour deux échantillons de composition voisine recuits à la même température, 75 SHT cubique ($x = 55/96$) et 51 SHT tétragonal ($x = 58/96$), que pour deux produits

de même composition, mais recuits à des températures différentes, 75 SHT cubique et 75 SBT tétragonal ($x = 55/96$).

La figure 3, qui représente, en fonction de la composition les variations de la concentration d'ions manganèse dans les sites octaédriques (*fig.* 3 *a*) et du volume de la maille (*fig.* 3 *b*), permet de faire plusieurs remarques :

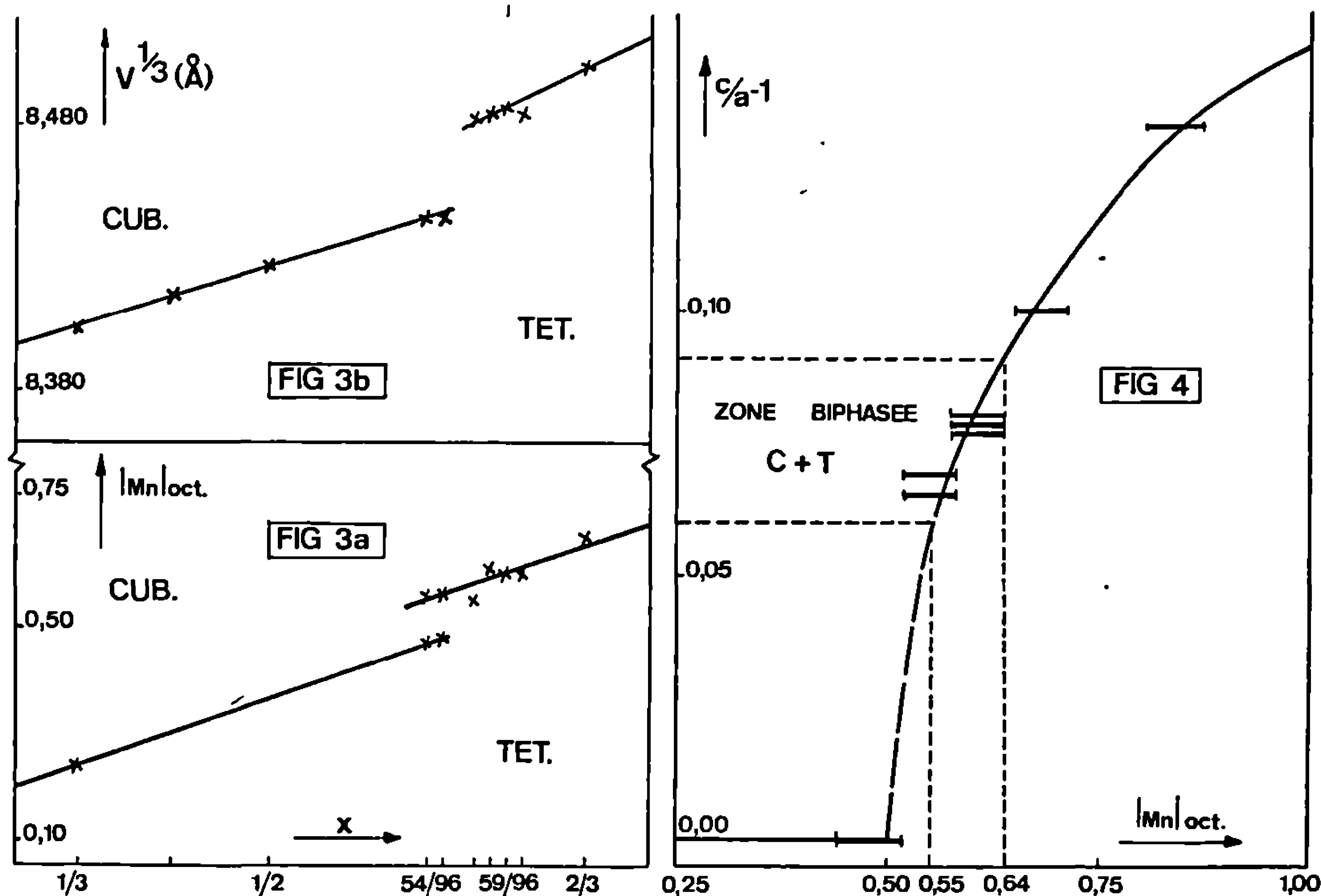


Fig. 3. — Variation de la concentration d'ions manganèse dans les sites octaédriques (*fig.* 3 *a*) et de $V^{1/3}$ (*fig.* 3 *b*), en fonction de la composition.

Fig. 4. — Variation de $c/a - 1$ en fonction de la concentration d'ions manganèse dans les sites octaédriques.

— la distorsion du réseau se traduit par une discontinuité dans l'occupation progressive des sites octaédriques par le manganèse. La concentration critique du manganèse correspondant à l'apparition de la distorsion est égale à 0,55;

— il existe une relation entre l'occupation des sites octaédriques par le manganèse et l'expansion de la maille.

La valeur du rapport c/a dépend aussi de cette concentration critique (*fig.* 4).

L'ensemble de ces résultats, en particulier l'existence d'une certaine concentration critique pour le manganèse, comprise entre 0,55 (apparition de la phase cubique) et 0,64 (disparition de la phase cubique), et leur comparaison avec ceux obtenus par d'autres auteurs sur des séries simi-

laires [([3]) à ([10])] permettent d'affirmer sans équivoque, que les ions manganèse sont sous la forme Mn^{3+}, dans les sites octaédriques.

L'étude expérimentale que nous avons entreprise sur ces ferromanganites de cuivre confirme donc quantitativement le rôle fondamental du manganèse à l'état d'ionisation + 3 dans la distorsion tétragonale, qui apparaît pour la concentration critique de 55 %.

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1956.
(2) BAFFIER et HUBER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1521.
(3) WICKHAM et CROFT, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1958, p. 351.
(4) IRANI, SINHA et BISWAS, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1960, p. 101.
(5) IRANI, SINHA et BISWAS, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 711.
(6) AOKI, *J. Phys. Soc. Jap.*, 17, 1962, p. 53.
(7) GRENOT, *Thèse*, Paris, 1966.
(8) KSHIRSAGAR et BISWAS, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 1493.
(9) BUHL, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 805.
(10) NAIK et SINHA, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 7, 1969, p. 170.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un essai de préparation d'un nitrure double de germanium et zinc.* Note (*) de MM. **Marcel Maunaye**, **Jean Lang** et **Alain Lefebvre**, présentée par M. Georges Champetier.

Par action de l'ammoniac sur Zn_2GeO_4 on obtient, selon les conditions, une famille d'oxynitrures de type würtzite. Dans ces composés, les rapports Zn/Ge et N/Ge varient respectivement de 1,25 à 1,75 et de 1,8 à 2. Les paramètres de la maille sensiblement constants sont $a=b=3{,}20$ et $c=5{,}19$ Å. Le même composé peut être préparé aussi par action du zinc sur Ge_3N_4 ou par réaction entre les deux nitrures Zn_3N_2 et Ge_3N_4 en tubes scellés. L'oxygène est alors apporté par de faibles quantités d'oxyde présent dans le nitrure de germanium. L'oxynitrure de germanium et zinc est peu sensible à l'hydrolyse, il est attaqué par les hydroxydes alcalins fondus.

On connaît de nombreux composés ternaires formés entre les éléments des groupes II (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd), IV_b (Si, Ge), V_b (N, P, As). Dans le cas particulier du germanium, les dérivés zinciques connus sont le phosphure et l'arseniure [(1) à (3)] et les seuls nitrures doubles dans cette série sont ceux de magnésium (4) et de calcium (5). Dans chacun des deux derniers cas il a été possible de trouver des conditions opératoires telles que la stabilité thermique des deux nitrures binaires soit suffisante pour permettre leur réaction. Il n'en est pas de même pour l'étude du système Zn_3N_2-Ge_3N_4.

Juza et Hahn (6) ont montré que la vitesse de dissociation du nitrure de zinc est déjà grande à 600°C. On peut donc prévoir une décomposition notable de celui-ci avant que ne soit atteint le seuil de réactivité du nitrure de germanium. Le chauffage de mélanges des deux nitrures binaires à 600°C sous courant d'ammoniac (débit : 10 l/h) conduit en effet, après 30 h environ à la disparition par volatilisation et dissociation, de la totalité de Zn_3N_2, Ge_3N_4 restant seul dans la nacelle. Le chauffage des mêmes mélanges pastillés au préalable sous 10 t/cm^2 et placés sous atmosphère d'azote dans des tubes d'acier inoxydable ou sous vide dans des tubes de silice, conduit à partir de 700°C à la formation d'un composé nouveau dont le diagramme de diffraction X isotype de celui de la würtzite, apparaît à côté de celui du germanium. Ce dernier peut être éliminé par lavage avec une solution bouillante d'eau oxygénée à 3 % dans laquelle l'autre produit obtenu ne se décompose pas.

La réaction entre les deux nitrures binaires revient en réalité à l'action de la vapeur de zinc sur Ge_3N_4. Par chauffage à 750°C, de mélanges $2\,Zn + Ge_3N_4$ scellés sous vide dans des tubes de silice, on obtient les mêmes résultats.

Le nouveau composé de couleur jaune peut être obtenu quantitativement par chauffage vers 700-750°C sous courant d'ammoniac, de l'orthogermanate de zinc. L'analyse chimique portant sur le zinc, le germanium et l'azote

permet de conclure à l'identité des substances obtenues par les deux procédés.

Le total des éléments dosés est toujours inférieur à 100 % (de 93 à 97 %). Le rapport atomique Zn/Ge est supérieur à 1 et varie de 1,25 à 1,75 suivant la température de réaction et aussi l'origine de l'orthogermanate de zinc. Le rapport est d'autant plus faible que la température est plus élevée et que Zn_2GeO_4 a été préparé à plus basse température. Le rapport atomique N/Ge varie aussi de 1,80 à 2.

Ainsi par exemple en utilisant 2 g d'un orthogermanate de zinc préparé à 1 100°C par réaction des deux oxydes placés en quantités stœchiométriques dans un tube scellé de silice, on obtient après 4 jours de réaction sous ammoniac à 735°C, un produit jaune dont l'analyse donne les résultats suivants :

Azote, 11,3 %; zinc, 49,7 %; germanium 31,8 %; total dosé, 92,8 %.

Rapports atomiques : N/Ge = 1,84; Zn/Ge = 1,73.

Si on soumet ce même produit à une nouvelle action de l'ammoniac dans des conditions identiques à celles de l'expérience initiale, on observe une légère perte de masse mais la composition du solide reste inchangée. On a donc atteint un stade d'équilibre quant à cette composition.

Compte tenu de la précision des déterminations, les erreurs d'analyse ne peuvent rendre compte à elles seules de l'écart observé entre la masse totale du produit et la masse des éléments dosés. Cette différence ne peut s'expliquer que par la présence d'oxygène qui est confirmée de la façon suivante. Le composé ci-dessus est placé dans une matrice de zinc métallique comprimé sous 15 t/cm². Les pastilles sont ensuites chauffées à 750°C après avoir été placées dans un tube de silice et scellées sous vide. On observe la formation de cristaux d'oxyde de zinc. D'autre part, l'oxygène dont la présence est nécessaire pour expliquer les résultats de nos analyses, ne peut être combiné comme oxyde ou orthogermanate de zinc car la teneur en l'un ou l'autre de ces composés serait telle qu'il serait détectable par analyse radiocristallographique.

Les produits élaborés par réaction entre Zn ou Zn_3N_2 et Ge_3N_4 tiennent leur oxygène de ce que Ge_3N_4 préparé par action de l'ammoniac sur GeO_2 contient encore de faibles quantités d'oxyde. La teneur en oxygène de l'oxynitrure ainsi obtenu est généralement assez faible si on la compare à celle des produits préparés à partir de Zn_2GeO_4.

Il n'est pas possible de trouver de relations simples entre les différents éléments. Pour l'échantillon analysé ci-dessus, la teneur en oxygène est de 7,2 %, ce qui conduit à un rapport O/Ge = 1,02. La formule pourrait être $Zn_{1,73}GeN_{1,8}O_1$ dans laquelle les valences habituelles des éléments sont conservées.

Le diagramme de diffraction X de ce nouveau composé est semblable à celui de la würtzite mais les intensités relatives des raies de diffraction peuvent varier légèrement. Les paramètres ne varient pas de façon appréciable en fonction de la composition, ils ont été déterminés après raffinement

à partir des diagrammes de poudre en employant le nitrate de plomb comme étalon interne,

$$a = b = 3,20_1 \pm 0,005\ \text{Å}, \qquad c = 5,19_3 \pm 0,005\ \text{Å}.$$

Le tableau suivant permet de comparer les diagrammes de Debye-Scherrer de l'oxynitrure de germanium et zinc et du nitrure de gallium qui est aussi isotype de la würtzite. Les intensités sont tirées pour le premier, du diagramme obtenu sur diffractomètre à compteur proportionnel, pour le second, des données publiées ([7]).

TABLEAU.

	$Zn_{1,7}GeN_{1,8}O$.		GaN.	
hkl	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.	*d*.	$\frac{I}{I_0}$.
1 0 0	2,773	50	2,76	70
0 0 2	2,597	60	2,59	50
1 0 1	2,446	100	2,43	100
1 0 2	1,895	20	1,884	60
1 1 0	1,601	50	1,591	90
1 0 3	1,468	35	1,461	80
2 0 0	1,386	5	1,382	20
1 1 2	1,363	40	1,357	80
2 0 1	1,340	20	1,333	70
0 0 4	1,298	10	1,295	20
2 0 2	1,223	5	1,219	50
1 0 4	1,176	4	1,172	40

On se trouve donc en présence d'une famille d'oxynitrures possédant une structure simple où il est probable que les anions d'une part et les cations d'autre part sont répartis dans leurs positions respectives suivant un désordre statistique. L'absence de monocristal ne permet pas de mener l'étude structurale qui pourrait confirmer cette hypothèse.

Tous ces composés restent inattaqués dans l'eau bouillante même en présence d'eau oxygénée. L'acide sulfurique concentré et contenant du sulfate de potassium les dissout après plusieurs heures d'ébullition. Pour effectuer les dosages du zinc et du germanium, il est plus commode d'utiliser comme agent dissolvant l'hydrogénosulfate de potassium ou le disulfate de potassium fondu. L'attaque est complète et rapide par fusion avec des mélanges de carbonates ou hydroxydes alcalins. Ces derniers permettent le déplacement facile de l'azote et son dosage comme ammoniac.

La stabilité thermique de ces composés placés sous vide ou dans diverses atmosphères gazeuses a été étudiée au moyen d'un thermoanalyseur

« Mettler ». La décomposition avec mise en liberté des éléments commence dès 640°C sous un vide de 10^{-5} Torr, à 700°C sous azote R. Sous oxygène la réaction débute à 600°C et conduit finalement à un mélange d'orthogermanate de zinc et d'oxyde de germanium.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) C. H. L. GOODMAN, *Nature*, 179, 1957, p. 828.
(2) O. G. FOLBERTH et H. PFISTER, *Halbleiter und Phosphor*, Vieweg Braunschweig, 1958, p. 474.
(3) H. PFISTER, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 221.
(4) J. DAVID et J. LANG, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 581.
(5) J. GUYADER et J. LANG, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 937.
(6) R. JUZA et H. HAHN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 244, 1940, p. 133.
(7) R. JUZA et H. HAHN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 285.

*(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine*
et *C.E.C.M.,
Laboratoire de Chimie appliquée
de l'État solide,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence d'une variation de pression sur les équilibres liquide-solide du système* NH_4F-TlF. Note (*) de MM. **Aymond Tranquard, Michel Rivière, Georges Coffy** et **Roger Cohen-Adad**, présentée par M. Georges Champetier.

Les diagrammes des équilibres liquide-solide du système binaire fluorure d'ammonium-fluorure de thallium sont établis pour différentes pressions. Par extrapolation, nous avons obtenu le diagramme à la pression atmosphérique. Aucun composé n'a été observé. Un point singulier où la pression n'a aucune influence sur la température et la composition du liquidus relatif à TlF est mis en évidence.

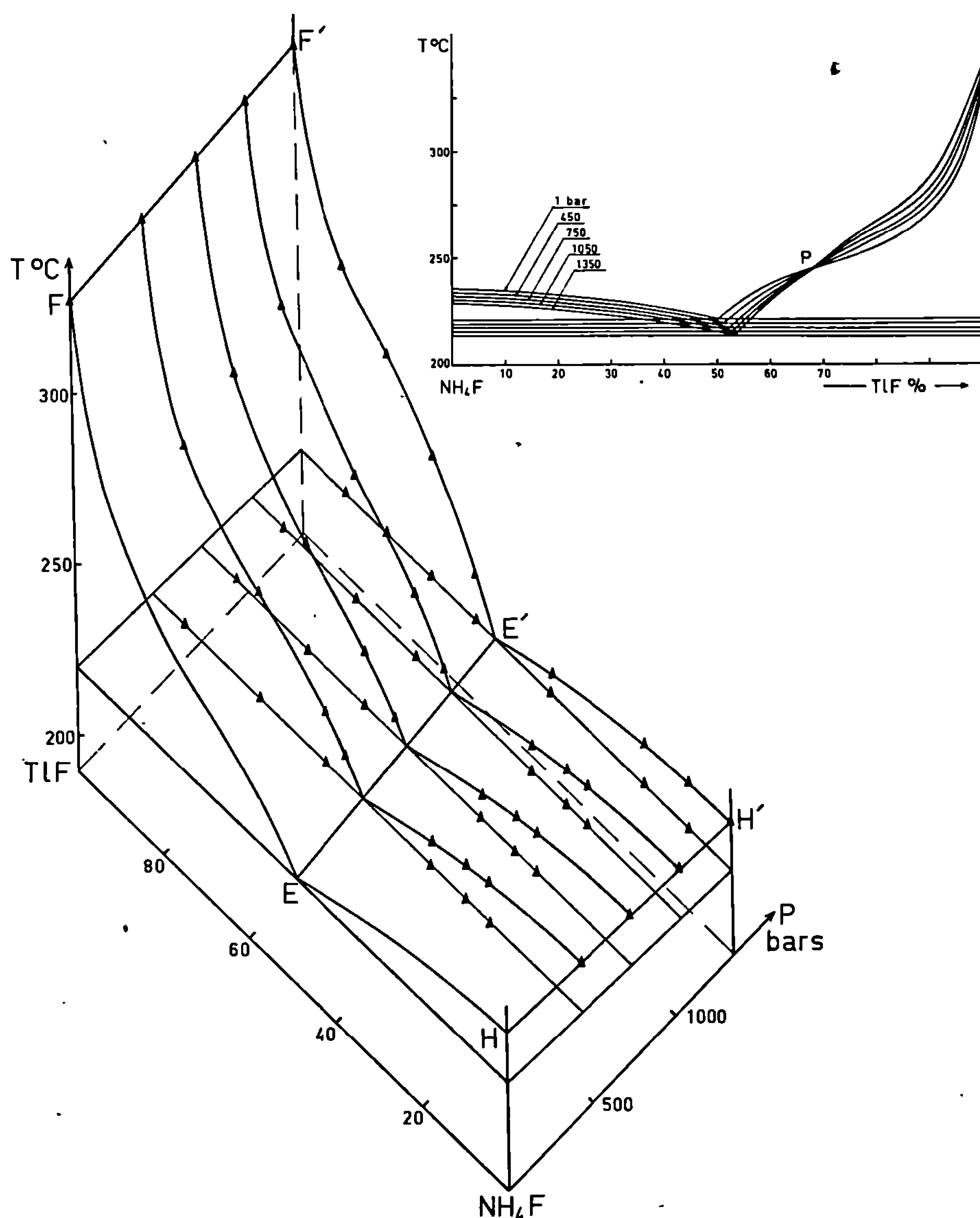
Le fluorure d'ammonium se sublime sans fondre lorsqu'on le chauffe sous la pression atmosphérique et le phénomène s'accompagne d'une dissociation $NH_4F \rightleftharpoons NH_3 + HF$. Le fluorure d'hydrogène se recombine partiellement à NH_4F pour donner NH_4F, HF [1].

Le système NH_4F-TlF ne peut être étudié que dans des conditions rendant la dissociation négligeable, c'est-à-dire sous des pressions très supérieures à la pression atmosphérique. Nous avons établi en totalité le diagramme des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide du système pour quatre valeurs de la pression : 450, 750, 1050 et 1350 bars, puis nous avons extrapolé jusqu'à la pression atmosphérique les résultats obtenus pour des échantillons de concentration donnée. Les mesures sont effectuées par analyse thermique directe à l'échauffement, sous pression constante, la phase vapeur étant pratiquement éliminée. Le dispositif et la méthode expérimentale utilisés sont décrits dans des publications antérieures [[2], [3]].

Le mélange préparé par pesée des constituants est contenu dans une capsule de « téflon » dans laquelle plonge le thermocouple, protégé par un revêtement d'argent. NH_4F est un produit « Merck », très pur, soigneusement desséché. TlF est préparé par action de HF sur le métal en présence H_2O_2, néthode fournissant un produit de haute pureté [4].

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure. Aucun composé ni solution solide ne se manifeste. NH_4F fond avec diminution de volume. Une étude de sa température de fusion en fonction de la pression a été effectuée antérieurement [2]; l'extrapolation, jusqu'à la pression atmosphérique fournit une température de fusion de 237,5°C en bon accord avec une étude récente de Kuriakose et Whalley [5]. Le fluorure de thallium fond avec augmentation de volume. Sa température de fusion, sous la pression atmosphérique est de 327°C [6]. La température de l'eutectique diminue et sa concentration en fluorure de thallium augmente quand la pression augmente. Ses coordonnées sous une atmosphère sont 220,5°C; 50 % TlF.

Les courbes de liquidus relatives à TlF présentent une particularité intéressante. Elles se croisent en un point P où la pression n'a aucune



influence sur la solubilité du fluorure de thallium. L'existence d'un tel point est liée à celle d'un mélange pour lequel le volume molaire partiel de TlF dans la solution est égal à celui de TlF solide. En effet, l'équilibre entre deux phases (liquide et solide par exemple) d'un système binaire A-B est bivariant. Une modification δT de la température et δp de la pression entraîne une variation de la composition de chacune des phases telle que

$$\Delta \bar{v}_A \, \delta p - \Delta \bar{s}_A \, \delta T + \frac{\partial \mu_A^l}{\partial x} \delta x - \frac{\partial \mu_A^s}{\partial y} \delta y = 0, \tag{1}$$

$$\Delta \bar{v}_B \, \delta p - \Delta \bar{s}_B \, \delta T + \frac{\partial \mu_B^l}{\partial x} \delta x - \frac{\partial \mu_B^s}{\partial y} \delta y = 0, \tag{2}$$

où $\Delta\bar{v}_A = \bar{v}_A^l - \bar{v}_A^s$ représente la différence entre les volumes molaires partiels de A dans le liquide et dans le solide; $\Delta\bar{s}_A = \bar{s}_A^l - \bar{s}_A^s = \Delta\bar{h}_A/T$ est la variation d'entropie molaire partielle de A au cours du changement de phase, à température T et à pression P; x est la fraction molaire de B dans le liquide et y celle de B dans le solide.

Les relations générales (1) et (2) se simplifient lorsque le solide est un corps pur et la formule (2) devient

$$\Delta\bar{v}_B\,\delta p - \Delta\bar{s}_B\,\delta T + \frac{\partial\mu_B^l}{\partial x}\,\delta x = 0.$$

Si $\Delta\bar{v}_B = 0$,

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_x = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\delta x}{\delta p}\right)_T = 0.$$

Les sections du diagramme à composition constante ou à température constante présentent un extremum. En outre, $\Delta\bar{v}_B$ varie en général très peu avec la pression pour des liquides ou des solides. Dans ces conditions $(\delta T)_x$ et $(\delta x)_T$ restent nuls dans un domaine étendu de pression et les courbes de liquidus présentent un point commun.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) L. Erdey, S. Gal et G. Liptay, *Talanta*, II, 1964, p. 913.
(2) R. Cohen-Adad, A. Tranquard et A. Marchand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 65.
(3) A. Marchand, *Thèse*, Lyon, 1968.
(4) A. Tranquard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2578.
(5) A. K. Kariakose et E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 2025.
(6) E. Hayek, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 225, 1935, p. 47.

(*Laboratoire de Chimie* 1er *Cycle II,*
Faculté des Sciences,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* MF_2-InF_3 (M = Ca, Sr, Ba). Note (*) de

MM. **Jean Grannec** et **Jean Ravez**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes CaF_2-InF_3, SrF_2-InF_3 et BaF_2-InF_3 a permis de mettre en évidence plusieurs phases nouvelles : $(Ca_{1-x}In_x)F_{2+x}$ qui dérive de CaF_2, Sr_2InF_7, $BaInF_5$ monoclinique, $Ba_3(InF_6)_2\alpha$ et $Ba_3(InF_6)_2\beta$ quadratique.

L'étude des systèmes MF_2-GaF_3 (M = Ca, Sr, Ba) avait permis d'isoler cinq phases nouvelles : $CaGaF_5\alpha$, $CaGaF_5\beta$, $SrGaF_5$, $Ba_3(GaF_6)_2$ et $Ba_3Ga_5F_{21}$ (1). Nous l'avons étendue en remplaçant le gallium par l'indium.

Les réactions de préparation sont effectuées en tube scellé d'or à 650°C. Les produits obtenus ont été soumis à des recuits de 48 h, suivis de trempes, à des températures comprises entre 450 et 850°C.

1. Le système CaF_2-InF_3. — L'étude radiocristallographique du système CaF_2-InF_3 a permis de mettre en évidence une seule phase, de type fluorine, dont les limites d'existence correspondent à 650°C à $0 \leqq InF_3/CaF_2 \leqq 0{,}08$.

Le paramètre de la phase cubique varie linéairement avec la composition de $a_{CaF_2} = 5{,}464$ Å jusqu'à la valeur limite $a = 5{,}456 \pm 0{,}003$ Å.

Le mécanisme de substitution a été explicité par J. A. A. Ketelaar et P. J. H. Willems pour le système SrF_2-LaF_3 (2). L'ion trivalent se substitue à l'ion divalent, le fluor se plaçant dans les lacunes de la maille fluorine :



$$Ca^{2+} + \square \rightarrow In^{3+} + F^-.$$

Cette phase répond donc à la formule structurale $(Ca_{1-x}In_x)F_{2+x}$ $(0 \leqq x \leqq 0{,}07)$.

2. Le système SrF_2-InF_3. — Une seule phase a été isolée, Sr_2InF_7, qui correspond au rapport molaire $InF_3/SrF_2 = 0{,}50$. Elle fond de manière incongruente à 826 ± 15°C. Il ne nous a donc pas été possible d'en préparer des monocristaux. Aucune isotypie n'ayant été relevée, nous ne proposons aucune indexation du spectre Debye-Scherrer donné au tableau I.

3. Le système BaF_2-InF_3. — Une étude radiocristallographique du système BaF_2-InF_3 a permis de mettre en évidence deux composés répondant aux rapports molaires InF_3/BaF_2, 1 et 0,67 : $BaInF_5$ et $Ba_3(InF_6)_2$. $Ba_3(InF_6)_2$ existe sous deux formes allotropiques α et β ; la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ est réversible et se situe à 630 ± 12°C.

A. *La phase* $BaInF_5$. — Le spectre Debye-Scherrer de $BaInF_5$ a été indexé dans le système monoclinique par isotypie avec $SrFeF_5$ avec les paramètres :

$$a = 15{,}575 \pm 0{,}008 \text{ Å}, \quad c = 7{,}593 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$b = 7{,}718 \pm 0{,}004 \text{ Å}, \quad \beta = 95°37' \pm 30' \quad (3).$$

TABLEAU I.

Sr_2InF_7.

d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
6,14	4
5,01	11
4,93	24
4,30	4
4,14	22
3,67	22
3,43	18
3,321	27
3,282	100
3,206	50
3,181	32
3,056	24
3,045	31
2,910	19
2,743	28
2,466	6
2,429	6
2,241	6
2,192	10
2,151	9
2,135	12
2,045	59
2,003	9
1,987	35
1,928	8
1,864	17
1,854	8
1,848	9
1,843	11
1,839	14
1,744	23

TABLEAU II.

$Ba_3(InF_6)_2\,\alpha$.

d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
6,75	4
5,64	9
4,77	2
4,33	4
3,64	32
3,40	100
3,37	9
3,019	27
2,818	12
2,662	7
2,427	1
2,398	2
2,316	11
2,252	6
2,164	10
2,142	10
2,136	9
2,091	4
2,060	27
1,929	10
1,822	2
1,790	2
1,777	6
1,720	8
1,691	7
1,617	3
1,592	2
1,459	4

Les règles d'existence ($h\,0\,l$, $l = 2n$ et $0\,k\,0$, $k = 2n$) imposent le groupe spatial $P\,2_1/c$, C_{2h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 5{,}05 \pm 0{,}05$) implique huit motifs par maille ($d_{calc} = 5{,}078$).

B. *La phase* $Ba_3(InF_6)_2\,\alpha$. — Aucune isotypie n'ayant pu être relevée, nous n'avons pu indexer le spectre Debye-Scherrer de $Ba_3(InF_6)_2\,\alpha$, dont le dépouillement est donné au tableau II.

C. *La phase* $Ba_3(InF_6)_2\,\beta$. — Le spectre X a été indexé par isotypie avec $Ba_3(FeF_6)_2$ dans le système quadratique avec les paramètres :

$$a = 15{,}018 \pm 0{,}006\,\text{Å}; \qquad c = 7{,}756 \pm 0{,}004\,\text{Å} \quad (^3).$$

La règle d'existence ($h + k + l = 2n$) entraîne l'un des trois groupes spatiaux : $I\,4$, C_4^5 ; $I\,\overline{4}$, S_4^2 ou $I\,4/m$, C_{4h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 4{,}68 \pm 0{,}05$) implique six motifs $Ba_3(InF_6)_2$ par maille ($d_{calc} = 4{,}737$).

L'étude des systèmes MF_2-InF_3 (M = Ca, Sr, Ba) a donc permis d'isoler et de caractériser plusieurs phases nouvelles. Les systèmes MF_2-GaF_3 et MF_2-InF_3 (M = Ca, Sr, Ba) ne présentent que peu d'analogies : seules les phases homologues $Ba_3(GaF_6)_2$ et $Ba_3(InF_6)_2$ sont isotypes. L'apparition de la phase $(Ca_{1-x}In_x)F_{2+x}$ dérivée de la fluorine peut s'expliquer par la proximité relative des rayons ioniques de In^{3+} et de Ca^{2+} ($r_{In^{3+}}$ = 0,81 Å et $r_{Ca^{2+}}$ = 0,99 Å d'après la classification de L. H. Ahrens pour la coordinence 6) [4].

(*) Séance du 15 juin 1970.

[1] J. Ravez, J. Grannec, J. Portier et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 64.

[2] J. A. A. Ketelaar et P. J. H. Willems, *Rec. Trav. Chim.*, 56, 1937, p. 29.

[3] J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1325.

[4] L. H. Ahrens, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.

(*Service de Chimie minérale structurale*
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération*,
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude en milieu aqueux de* N-*hydroxyamidoximes et de dérivés d'imide.* Note (*) de M. **Stéphane Deswarte**, Mlle **Annie Pezzoli** et M. **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des comportements physicochimique et chimique de quelques hydroxyamidoxines R—C(=NOH)NHOH(R=CH_3, C_6H_5) et des acides nitrosoliques correspondant R—C(=NOH)NO s'était avérée intéressante [(1), (2)]. Nous avons donc tenté de préparer d'autres dérivés par action d'une amidoxime sur l'hydroxylamine en solution méthanolique. Au cours de ces essais nous avons obtenu fortuitement la dioxime du succinimide, ce qui nous a conduits à préciser le comportement en solution aqueuse de quelques dérivés d'imide.

A. N-HYDROXYAMIDOXIMES ET ACIDES NITROSOLIQUES. — 1° *Essais de préparation.* — Dans le cas où R = CH_3 l'action de NH_2OH sur $CH_3C(=NOH)NH_2$ en solution méthanolique permet d'obtenir $CH_3C(=NOH)NHOH$, isolé sous forme de chlorhydrate, avec un bon rendement (3). Avec un mode opératoire voisin $C_2H_5C(=NOH)NHOH$, HCl a été préparé; l'oxydation de ce dernier par IO_4K conduit au nitrosolate $C_2H_5C(=NOK)NO$ (3). Nous avons fait réagir de la même manière quelques amidoximes, préparées selon les méthodes décrites dans la littérature (4), $CH_2ClC(=NOH)NH_2$ 1, $CCl_3C(=NOH)NH_2$ 2, $C_6H_5CH_2C(=NOH)NH_2$ 3, $NH_2C(=NOH)C(=NOH)NH_2$ 4, $NH_2C(=NOH)CH_2C(=NOH)NH_2$ 5, $NH_2C(=NOH)(CH_2)_2C(=NOH)NH_2$ 6 ainsi que la pivalamidoxime 7, non décrite, préparée selon le mode opératoire suivant : 150 ml de CH_3OH contenant 0,25 mole de NH_2OH et 0,25 mole de $(CH_3)_3C—CN$ sont abandonnés à 25°C pendant 6 jours. La solution est évaporée sous vide. Le solide blanc obtenu est agité avec 150 ml d'éther; on filtre et on chasse l'éther. Le résidu est recristallisé (benzène-hexane), F 112°C (Rdt 50 %), $pK_{AH^+} = 5,80 \pm 0,05$.

Les N-hydroxyamidoximes et l'hydroxylamine donnent une vague polarographique anodique (enregistrée respectivement à pH 7 et 13). Nous suivons donc facilement l'apparition des premiers et la disparition de celle-ci.

La réaction attendue ne se produit ni avec 4, ni avec 7, même en changeant divers paramètres (température, concentrations et acidité du milieu). Avec 1 et 2, on observe l'apparition de la vague anodique caractéristique des hydroxyamidoximes mais les dérivés obtenus sont très instables, ce qui n'a pas permis de les isoler. Avec 5 et 6 on a plusieurs réactions concurrentes et il est impossible d'isoler les dérivés attendus.

La phénylacétamidoxime 3 seule a donné un résultat positif. On abandonne à 25°C pendant 20 h 100 ml de solution méthanolique 1 M en NH_2OH

et 1 M en $C_6H_5CH_2C(=NOH)NH_2$. Le précipité qui apparaît est filtré, lavé à l'eau, au méthanol (à 0°C) et à l'éther. On obtient ainsi 10,5 g (Rdt 70 %) de $C_6H_5CH_2C(=NOH)NHOH$ très pur (F 140°C déc.).

Le nitrosolate $C_6H_5CH_2C(=NO^-)NO$ est préparé en solution aqueuse par décomposition de $C_6H_5CH_2C(=NOH)NHOH$ en solution alcaline (*voir* plus loin). Il est isolé sous forme de sel d'argent.

2° *Propriétés physicochimiques.* — Comme les dérivés étudiés antérieurement [(1), (2)], les hydroxyamidoximes correspondant à $R = C_2H_5$ et $C_6H_5CH_2$ forment au polarographe un système réversible avec les acides nitrosoliques ou leurs ions. Pour $R = C_2H_5$, $E_{1/2}$ est très proche de ceux correspondant à $R = CH_3$. Pour $R = C_6H_5CH_2$, la courbe $E_{1/2} = f(pH)$ est composée de trois droites. Si $pH < 5,3$ [pK_{AH} de $C_6H_5CH_2C(=NOH)NO$], la pente est égale à 0,06. $E_{1/2} = 0,60 - 0,088\,pH$. Si $5,3 < pH < 10,7$

[pK_{AH} de $C_6H_5CH_2C(=NOH)NHOH$],

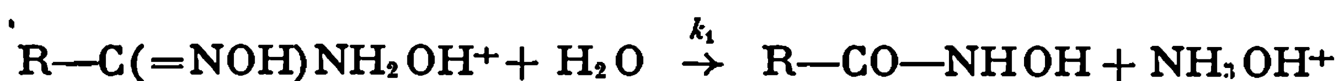
Pour $pH > 10,7$, la pente est égale à 0,06.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons rassemblé les valeurs des $pK_{AH_2^+}$ (à 20°C) des hydroxyamidoximes et des amidoximes correspondantes ainsi que celles des pK_{AH} des hydroxyamidoximes et acides nitrosoliques, donnés avec une précision de $\pm$ 0,05.

R.	H.	CH_3.	C_2H_5.	C_6H_5.	$C_6H_5CH_2$.
$pK_{AH_2^+}$ $RC(=NOH)NH_2$	5,05	5,90	5,95	5,10	5,40
$pK_{AH_2^+}$ $RC(=NOH)NHOH$	4,05	4,95	5,15	3,80	4,25
pK_{AH} $RC(=NOH)NHOH$	10,7	10,75	10,7	10,7	10,7
pK_{AH} $RC(=NOH)NO$	5,1	5,8	5,8	4,9	5,3
$k_1 \times 10^4$ mn^{-1} (30°C)	69	2,65	2,5	1,65	1,25
k_2 mn^{-1} (21°C)	0,8	0,5	0,35	3,1	0,25

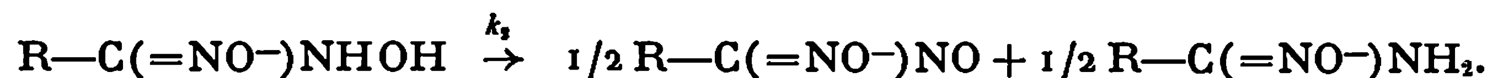
Le pK_{AH} des hydroxyamidoximes ne dépend pas de la nature de R; par contre, d'une part les pK_{AH} des acides nitrosoliques, d'autre part les $pK_{AH_2^+}$ varient avec R dans le sens attendu (effets inductif et mésomère). Les hydroxyamidoximes sont des bases plus faibles que les amidoximes comme on peut le voir; par ailleurs, ce sont des acides un peu plus forts, le pK_{AH} des amidoximes du tableau est supérieur à 12 (5).

Les hydroxyamidoximes se dégradent en milieu acide (1) selon la réaction



$$R—C(=NOH)NH_2OH^+ + H_2O \xrightarrow{k_1} R—CO—NHOH + NH_3OH^+$$

tandis qu'en milieu alcalin on observe une dismutation [(1), (6)]



$$R—C(=NO^-)NHOH \xrightarrow{k_2} 1/2\,R—C(=NO^-)NO + 1/2\,R—C(=NO^-)NH_2.$$

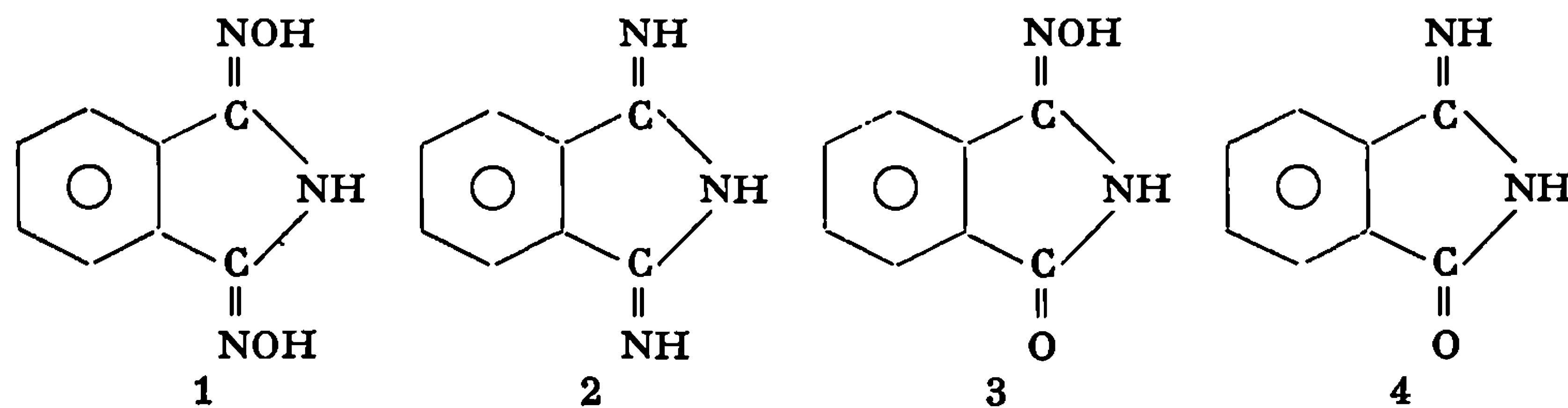
Les réactions sont d'ordre 1 respectivement par rapport à



$$R—C(=NOH)NH_2OH^+ \quad \text{et} \quad R—C(=NO^-)NHOH.$$

Comme on peut le voir dans le tableau, les effets inductifs et mésomères des groupements R influent nettement sur les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_2.

B. Comportement en milieu aqueux de dérivés d'imide.



La monoxime 3 a un comportement polarographique et chimique qu'il est intéressant de comparer à celui de la benzamidoxime $C_6H_5C(=NOH)NH_2$ 5. Alors que 5 présente une vague cathodique de 2 F, 3 donne pour pH < 9 et pH > 12 une vague cathodique de 4 F. Si 9 < pH < 12, on observe deux vagues, la hauteur de la seconde vague croît avec le pH, la somme des hauteurs est égale à 4 F. Au pH pour lequel la hauteur des deux vagues est égale, correspond le $pK_{AH} = 10,15$, mesuré par spectrophotométrie ultraviolette. $E_{1/2}$ varie de − 0,58 V (pH 1) à − 1,30 V(pH 12), pour la première, et de − 1,40 à − 1,57 V pour la seconde. Comme on pouvait s'y attendre 3 est une base nettement plus faible ($pK_{AH^+} \simeq -0,7$) que 5. Comme pour 5, l'hydrolyse de 3 en milieu acide est lente. Cette réaction ,suivie par polarographie est d'ordre 1 par rapport à 3 (exemple : $k = 7,1.10^{-2}$ h^{-1}, $t = 40°C$, H_2SO_4 3,6 N) et donne le phtalimide qui se décompose à son tour.

La monoimine 4 présente pour pH < 3 et pH > 8 une vague de 2 F; aux pH intermédiaires, la réduction polarographique procède par deux étapes de 1 électron. $E_{1/2}$ varie de −0,55 V (pH 1,4) à −1,15 V (pH 12,5) et de − 0,7 V (pH 3) à − 1,0 V (pH 8) pour la deuxième vague.

L'électroréductibilité de 4 étant donc supérieure ou égale à celle de 3, il est logique d'envisager que 3 est réduit en deux étapes bi-électroniques, la première conduisant à 4.

4 se dégrade très rapidement en milieu aqueux en phtalimide selon une réaction d'ordre 1 par rapport à 4 (exemple : $k = 0,0110$ mn^{-1} à pH 1,02 et $k = 0,0083$ mn^{-1} à pH 4,78, $t = 24°C$).

La di-imine 2 est plus réductible que 4 (exemple : $E_{1/2} = -0,32$ V à pH 1,4) et se décompose très rapidement en 4. La di-imine 2 est une base nettement plus forte que la mono-imine 4 (pK_{AH^+} mesurés par spectrophotométrie ultraviolette : 8,27 et 4,10 respectivement).

Le comportement polarographique de 1 est plus complexe que celui de 3. Le nombre et la hauteur des vagues varient avec le pH. En milieu très acide, on observe une vague cathodique correspondant à 5,5 F (des électrolyses à

potentiel contrôlé mettent en jeu 5 F). La courbe $E_{1/2} = f(\text{pH})$ entre pH 2 et pH 7 pour la vague la plus électroréductible est composée de deux droites : $E_{1/2} = -0,35 \; -0,028 \; \text{pH}$ et $E_{1/2} = -0,28 \; -0,11 \; \text{pH}$, à leur intersection correspond le $pK_{AH_2^+}$ mesuré par spectrophotométrie ultraviolette : 0,85. Il est plus bas que pour la succinimidedioxime : 2,6. Les pK_{AH} sont égaux respectivement à 11,0 et 11,7.

La dégradation acide de 1 donne 3. Celle de la succinimide-dioxime est du même type mais beaucoup plus rapide. Elle est d'ordre 1 par rapport à AH_2^+ (AH est la succinimidedioxime) et varie avec le pH (exemple : pH 1,4 : $k_{AH_2^+} = 0,110 \; h^{-1}$; et pH 2,06 : $k_{AH_2^+} = 0,060 \; h^{-1}$ à 22°C).

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) J. Armand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1658.
(2) J. Armand et R. M. Minvielle, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2512.
(3) J. Armand, *Comptes rendus*, 262, 1966, p. 592.
(4) F. Eloy et R. Lenaers, *Chem. Rev.*, 62, 1962, p. 157.
(5) J. Barrans, *Thèse*, Toulouse, 1963.
(6) H. Wieland, *Liebigs Annalen*, 353, 1907, p. 91.
(7) H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 249.

(*Laboratoire de Chimie IV*,
Faculté des Sciences,
Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques oxalyl- et malonyl-dihydrazones.* Note (*)

de M. PANOS GRAMMATICAKIS, présentée par M. Georges Champetier.

Les relations spectrales qualitatives entre les malonyl- et oxalyl-dihydrazones correspondantes sont analogues à celles constatées pour l'interpolation d'un groupement méthyle entre deux chromophores conjugués.

Poursuivant des recherches chimiques et physiques sur les acylpolyhydrazones et, en particulier, sur les acyldihydrazones ([1]), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques oxalyl- et malonyl-dihydrazones respectivement des types (I) et (II).

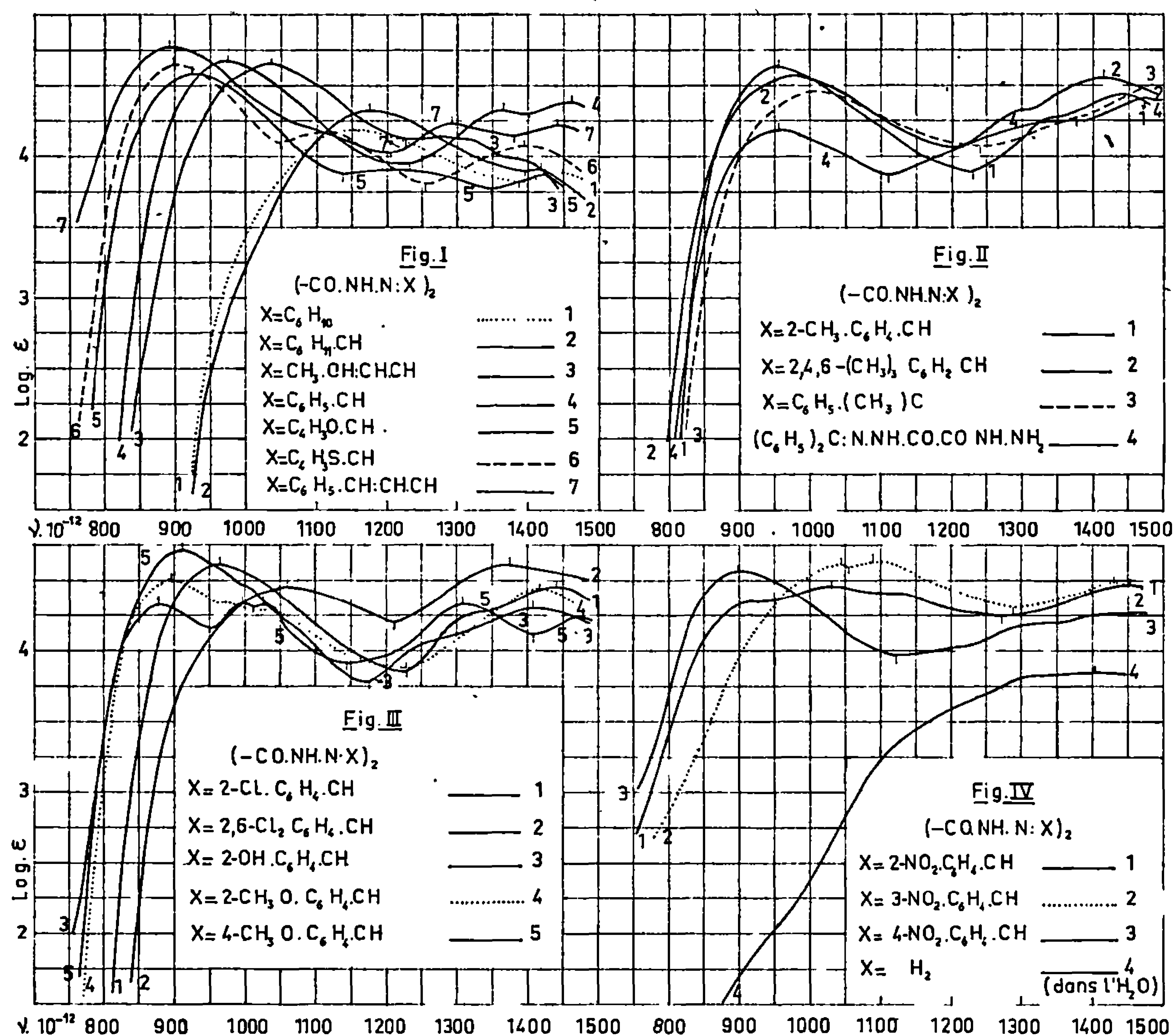

$RR_1C:N.NH.CO.CO.NH.N:CR_1R$ (I) $RR_1C:N.NH.CO.CH_2.CO.NH.N:CR_1R$ (II)

(où R, R_1 = H, alkyle, aryle ou groupement spectralement analogue).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([2]) de l'*oxalyldihydrazide* (> 400°, 248° [([3]), ([4])]; resolidification et fusion > 400°), des *oxalyldihydrazones* de : *cyclohexanone* (214°), *hexahydrobenzaldéhyde* (280°), *crotonaldéhyde* (320°, 355°; aig. très adhérentes et sublimables), *benzaldéhyde* (335°; feuillets sublimables) et ses dérivés; *méthyl*-2- (284°), *triméthyl*-2.4.6- (338°), *chloro*-2- (268°), *dichloro*-2.6- (305°, 345°), *méthoxy*-2- (298°; aig. cotonneuses), *hydroxy*-2- (335°), *méthoxy*-4- (328°), *nitro*-2- (320°, 330°; aig. sublimables jaunâtres), *nitro*-3- (370°, 387°; aig. sublimables) et *nitro-4-benzaldéhyde* (361°, 372°; aig. sublimables), *cinnamaldéhyde* (345°, 370°), *acétophénone* (290°, 300°), *furfuraldéhyde*-2 (352°, 356°; aig. cotonneuses très adhérentes), *thiophénaldéhyde*-2 (305°), *naphtalénaldéhyde*-1 (302°, 305°), *naphtalénaldéhyde*-2 (368°), de l'*hydrazido-oxalylmonohydrazone* de la *benzophénone* (307°, 310°) du *malonyldihydrazide* (156°), des *malonyldihydrazones* de : *hexahydrobenzaldéhyde* (176°, 197°; feuillets), *crotonaldéhyde* (228°, 248°), *benzaldéhyde*-2 (248°, 270°) et ses dérivés; *méthyl*-2- (229°, 242°), *triméthyl*-2.4.6- (276°, 300°), *dichloro*-2.6- (269°, 292°), *nitro*-2- (318°, 323°; aig. verdâtres), *nitro*-3- (245°, 265°) et *nitro-4-benzaldéhyde* (270°, 285°), *cinnamaldéhyde* (249°, 278°) · *acétophénone* (228°, 236°; aig. cotonneuse), *furfuraldéhyde*-2 (256°, 280°), *thiophénaldéhyde*-2 (245°, 264°), *naphtalénaldéhyde*-1 (240°, 257°, aig. cotonneuses) et *naphtalénaldéhyde*-2 (262°, 288°).

Les hydrazones précédentes ont été préparées suivant les méthodes utilisées pour la synthèse des carbohydrazones ([1]). *Grosso modo*, le comportement chimique des oxalyl- et malonyl-dihydrazides est analogue à celui du carbodihydrazide. Notons que les malonyldihydrazones sont, en général,

très peu solubles dans l'alcool à 95 %, et les oxalyldihydrazones sont presque insolubles. Ceci rend très difficile la mesure d'absorption de ces substances dans l'alcool. Quelques relations physicochimiques (solubilité, etc.) entre l'oxalyldihydrazide et le malonyldihydrazide sont, dans une certaine mesure, valables pour leurs dihydrazones correspondantes.



Les principales relations spectrales qualitatives entre les acyldihydrazones précédentes sont les mêmes que celles constatées pour les carbohydrazones et les acylhydrazones en général ([5]).

La comparaison des absorptions des oxalyl-, malonyl- et carbodihydrazone ([1]) correspondantes (*fig.* I-VIII) montre que la fréquence du max. principal A croît, comme il était à pressentir d'après les relations spectrales entre les dihydrazides correspondants, suivant l'ordre : oxalyldihydrazone < carbodihydrazone < malonyldihydrazone. Ceci est en accord avec les relations suivantes :

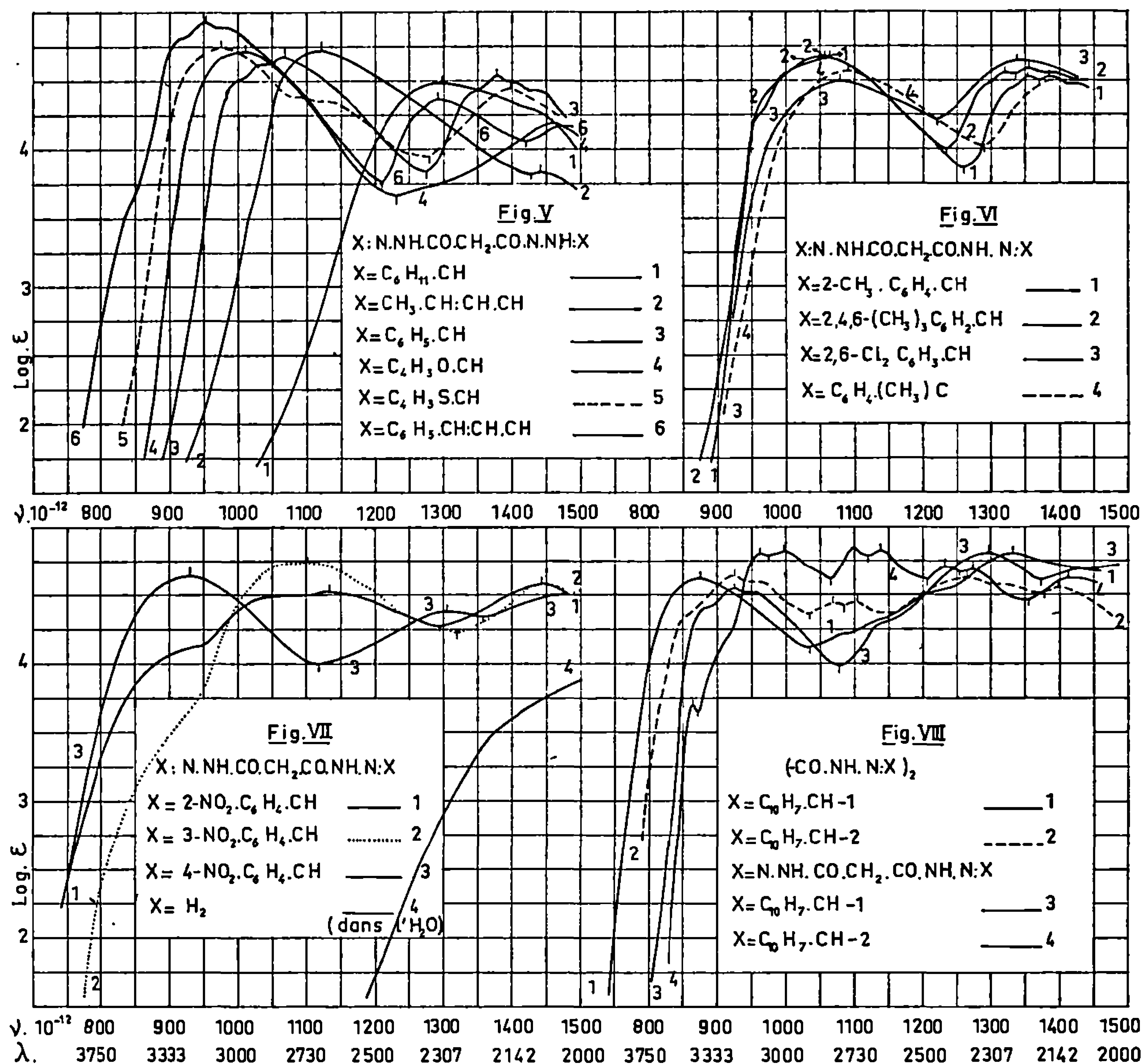
$$(Y\,|\,CO.NH.N:CRR_1) \gg (\underline{Y}\,|\,NH.N:CRR_1) > (\underline{Y}\,|\,CH_2.CO.NH.N:CRR_1)$$

où

$$Y = R_1RC:N.NH.CO.$$

En particulier, on constate que :

1° L'absorption des malonyldihydrazones (*fig.* I-IV) est très voisine de celle des acétylhydrazones (ou semicarbazones) correspondantes à concentration double. Par suite, l'étude spectrale des malonyldihydrazones se ramène à celle des semicarbazones.



2° Le passage des malonyldihydrazones aux oxalyldihydrazones (*fig.* V-VIII) correspondantes se traduit par un effet ([6]) batho- ($24 \leqq -\Delta\nu \leqq 124$) et, en général, hypo-chrome ($0{,}06 \leqq -\Delta \log \varepsilon \leqq 0{,}17$) avec fusion plus ou moins complète du système de bandes en deçà de (1300).

3° Le passage des oxalyldihydrazones aux carbodihydrazones ([1]) correspondantes est accompagné par un effet hypso- ($10 \leqq \Delta\nu \leqq 80$) et, en général, hypo-chrome ($0{,}01 \leqq -\Delta \log \varepsilon \leqq 0{,}1$) avec structuration très souvent de la bande principale A.

4° Les relations spectrales entre les dihydrazones précédentes sont valables pour leurs homologues et leurs isologues (remplacement du CO par C : S, C : NR, C : N(R)NRR₁, etc.) (recherches inédites).

Je poursuis ces recherches sur les hydrazides des polyacides et sur leurs dérivés.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 76.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et à des concentrations variant entre N/1 000 et N/100 000 suivant leur solubilité

(3) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantanée sur le bloc Maquenne. Le point de fusion lent (point de transformation souvent chimique) varie, en général, plus ou moins faiblement avec les conditions de mesure. Le point de fusion instantané n'est donné que s'il diffère du point de fusion lent au moins de quatre degrés, sauf indication contraire.

(4) Les composés étudiés purifiés par cristallisation dans l'alcool à 95 % se présentent, en général, sous forme d'aiguilles ou prismes incolores, sauf indication contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl, S) est en accord avec leur formule élémentaire. La bibliographie des composés connus sera donnée dans un mémoire ultérieur.

(5) Excepté, évidemment, le cas des modifications *dissemblables* des chromophores principaux.

(6) L'effet spectral étudié ici est limité à celui sur les bandes « benzéniques » principales A au deça de (1300), sauf indication contraire.

(*Laboratoire de Chimie organique I*
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

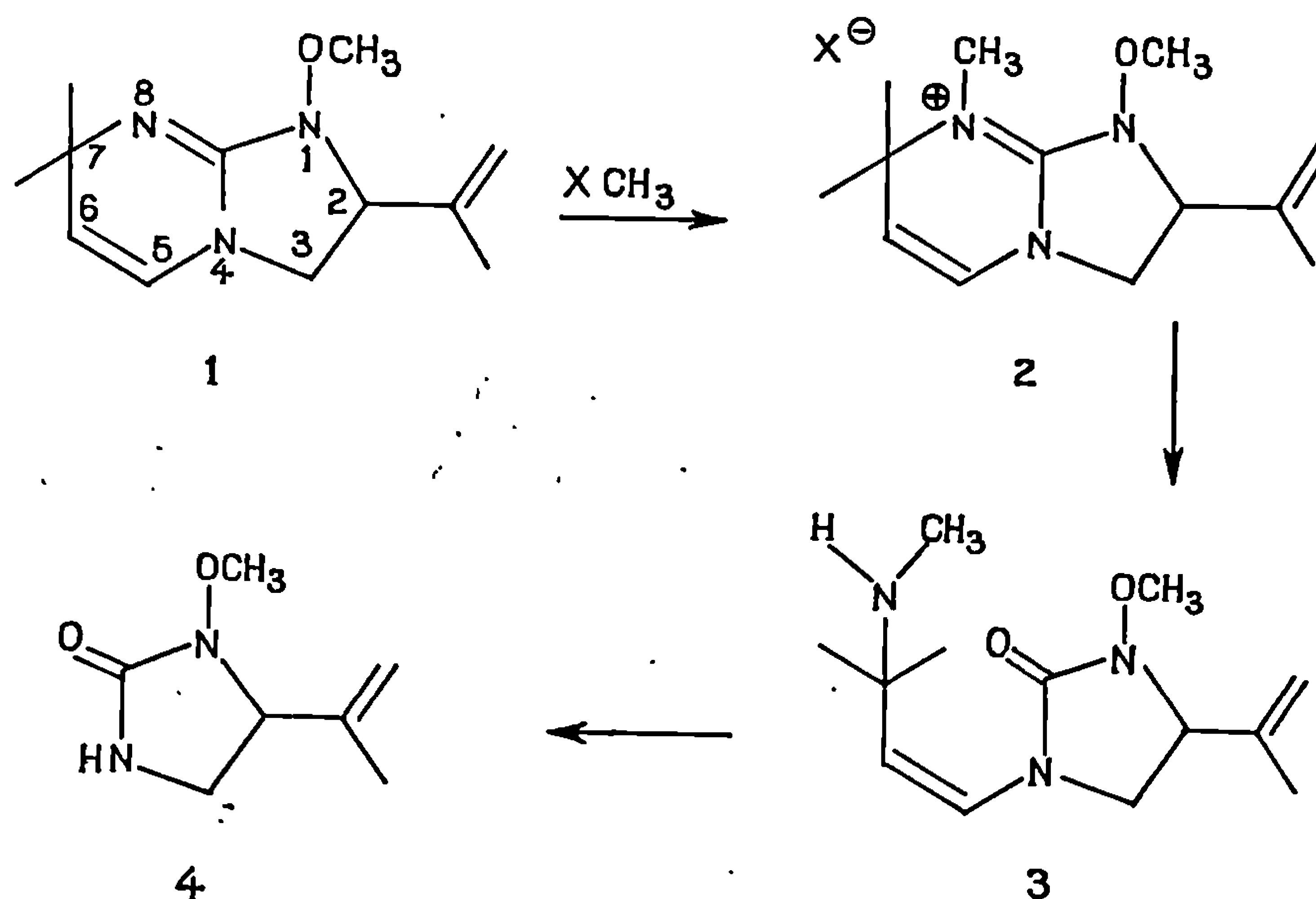
CHIMIE ORGANIQUE. — *L'alchornéine, alcaloïde dérivé de la tétrahydro-imidazo-*[1.2 *a*] *pyrimidine, isolé de deux Euphorbiacées africaines, l'*Alchornea floribunda *Muell. Arg. et l'*Alchornea hirtella *Benth.* Note (*)

de Mme **Françoise Khuong-Huu**, MM. **Jean-Philippe Leforestier**, **Gabriel Maillard** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'alchornéine a été retirée des racines de l'*Alchornea floribunda* et des feuilles de l'*Alchornea hirtella*. Par sa structure 1, elle appartient à la nouvelle classe des dérivés de l'imidazo-[1.2*a*]-pyrimidine (1). Sa forte action vagolytique correspond à celle de la drogue (2).

Deux espèces d'*Alchornea*, *A. floribunda* Muell. Arg. et *A. hirtella* Benth. sont utilisées, principalement au Congo et au Cameroun, pour leurs propriétés enivrantes et aphrodisiaques. D'après Raymond-Hamet (2), ces propriétés sont dues à des alcaloïdes qui exercent, chez le Chien, une forte activité sympathicosthénique. Bien que l'action aphrodisiaque ait été attribuée à la présence de yohimbine dans ces *Alchornea* (3), des recherches plus récentes ont permis de conclure à l'absence de yohimbine dans les racines de *A. floribunda* (4) et il nous est apparu intéressant de reprendre l'étude des *Alchornea* africains et d'en isoler le véritable principe actif.

Dans une publication récente (1), Hart, Johns et Lamberton décrivent quatre alcaloïdes retirés de l'*Alchornea javanensis* (Bl.) Muell. Arg., deux d'entre eux, l'*alchornine* et l'*alchornidine* appartenant à la nouvelle classe des dérivés de l'imidazo-[1.2 *a*]-pyrimidine, ce qui nous conduit à publier nos résultats sur un nouvel alcaloïde, l'*alchornéine*.



L'alchornéine 1, $C_{12}H_{19}ON_3$, F 43°, $[\alpha]_D$ — 105° ($CHCl_3$) a été extraite des feuilles, des écorces de tronc et des racines de l'*Alchornea floribunda* et des feuilles de l'*Alchornea hirtella*. Par chromatographie des alcaloïdes totaux, on obtient une fraction pure sous forme d'un liquide huileux qui cristalline spontanément. Elle est purifiée par formation d'un tartrate cristallisé, $C_{16}H_{25}O_7N_3$, F 186° et donne un mono-iodo-méthylate 2 (X = I), $C_{13}H_{22}ON_3I$, F 159° (déc.), $[\alpha]_D$ — 28° (EtOH) et un mono-bromométhylate 2 (X = Br), $C_{13}H_{22}ON_3Br$, F 193° (déc.), $[\alpha]_D$ — 60° (EtOH). Ce dernier dérivé convient parfaitement pour une étude cristallochimique qui est faite dans notre laboratoire par Mme Pascard-Billy.

Le *spectre ultraviolet* de l'alchornéine (tartrate dans l'éthanol) est caractérisé par deux absorptions : λ_{max} 217 et 267 nm (ε 10 600 et 3 800) et son spectre *infrarouge* (base à l'état liquide) par une bande à 1690 cm^{-1}, correspondant à une amidine [([5]), ([6])] et les deux bandes à 1626 et 905 cm^{-1} d'une double liaison.

On note, d'autre part, les vibrations suivantes : 1390 cm^{-1} (*gem*-diméthyle); 2 939, 2 808 cm^{-1} [$\nu(OCH_3)$], 1480, 1467 et 1440 cm^{-1} (*d*-CH_3), 1208 cm^{-1} (w. OCH_3), 1057 cm^{-1} [$\nu(CN) + \nu(CO)$], tous ces éléments étant caractéristiques d'un groupe N—OCH_3 ([7]).

Dans le spectre de *résonance magnétique nucléaire* ($CDCl_3$, « Varian » A-60, déplacements chimiques en parties par millions) on observe : 2 *s* à 1,23 et 1,28 (*gem*-diméthyle), *m* à 1,83 (CH_3 sur double liaison), système ABC de 2,93 à 4,20 (2 H en 3 et 1 H en 2), *s* à 3,80 (OCH_3), AB (J = 7,5 Hz) à 4,68 et 5,90 (protons éthyléniques en 5 et 6), 2 *m* à 5,03 et 5,16 (méthylène *exo*). L'irradiation à 5,16 (100 MHz) transforme le multiplet à 1,83 en un singulet et l'irradiation à 1,83 transforme les deux multiplets à 5,03 et 5,16 en 2 *d* (J = 1 Hz) (couplage allylique du méthylène *exo* avec le proton en 2).

Le *spectre de masse* est caractérisé par les ions $M^{+\cdot}$ = 221 ($C_{12}H_{19}ON_3$), M-15 (pic de base) à *m/e* 206,1953 ($C_{11}H_{16}ON_3$), M-15-31 à *m/e* 175 (perte de OCH_3 à partir de M-15, m^* à 148,6), M-15-31-41 (perte de CH_2=C—CH_3 à partir de M-15-31, m^* à 102,6).

Tous ces éléments sont en accord avec la formule 1 proposée pour l'alchornéine. Cette formule est confirmée par son étude chimique : l'alchornéine n'est pas réduite par le borohydrure de sodium, elle ne s'acétyle pas et ne donne pas d'oxime. Les différentes méthodes de réduction utilisées (H_2/Pt et C/Pd, $LiAlH_4$, Li/$EtNH_2$) conduisent à des mélanges complexes dont l'étude est poursuivie.

L'iodométhylate d'alchornéine 2 (X = I) traité en milieu alcalin (« I. R. A. 401 » OH^- ou CH_3ONa/CH_3OH) donne un mélange d'alchornéine et du produit d'ouverture du cycle pyrimidique 3, $C_{13}H_{23}O_2N_2$, obtenu cristallisé sous forme de tartrate $C_{17}H_{29}O_8N_3$, F 125°; *spectre de masse* $M^{+\cdot}$ = 253, M-15 à *m/e* 238, *m/e* 111; *spectre de RMN : s* à 1,25 (*gem*-diméthyle) *m* à 1,83 (CH_3 sur double liaison), *s* à 2,30 (N—CH_3), ABC entre 3,71 et 4,15 (H en 2 et H_2 en 3), *s* à 3,80 (OCH_3), AB (J = 10 Hz)

à 4,96 et 5,96 (2 H éthyléniques en 5 et 6), 2 *m* à 5,05 et 5,15 (CH_2 *exo*), 1 H à 1,40 (NH échangeable par deutériation).

L'hydrolyse acide (H_2SO_4, 4 N) de 3 conduit à l'imidazolidinone 4, obtenue sous forme d'un liquide neutre, $C_7H_{12}O_2N_2$; *spectre de masse :* $M^{+\cdot} = 156$, pics à *m/e* 126, 124 (perte de CH_3OH, m^* à 101,7), 111 et 100 (pic de base); *spectre infrarouge :* 1740 cm^{-1} (C=O d'imidazolidinone substituée (7), 2 940, 2 908, 1440, 1210 et 1050 cm^{-1} (N—OCH_3), 1650 et 910 cm^{-1} (C=C). *Le spectre de RMN* montre la disparition totale des éléments de la moitié pyrimidique de la molécule et comprend les signaux de la moitié imidazolidique : *m* à 1,83 (CH_3 sur double liaison), ABC, entre 3,13 et 4,66 (H en 2 et H_2 en 3), *s* à 3,78 (OCH_3), 2 *m* à 5,05 et 5,16 (CH_2 *exo*), *s* à 6,78 (NH échangeable par deutériation).

L'activité pharmacodynamique du tartrate d'alchornéine a été étudiée chez le chien anesthésié. Elle se traduit par une action vagolytique intense et une forte inhibition du péristaltisme intestinal. L'alchornéine n'est pas un ganglioplégique sympathique, mais est un ganglioplégique parasympathique et fait bien partie du groupe des substances désignées par Raymond-Hamet (2) sous le nom de « sympathicosthéniques », c'est-à-dire de celles qui rendent le système nerveux sympathique plus sensible à ses excitants naturels ou artificiels.

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) N. K. HART, S. R. JOHNS et J. A. LAMBERTON, *Chemical Communications*, 1969, p. 1484.
(2) RAYMOND-HAMET, *Rev. intern. Bot. appl. et Agric. trop.*, 32, 1952, p. 427.
(3) R. PARIS et R. GOUTAREL, *Ann. Pharm. Fr.*, 16, 1958, p. 15.
(4) RAYMOND-HAMET et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3223.
(5) J. FABIAN, V. DELAROFF et M. LEGRAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 287.
(6) M. DAVIES et N. A. SPIERS, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3971.
(7) J. G. ROBERTS, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 176.

(F. K., J. P. L. et R. G. : *Groupe des Laboratoires du Centre National de la Recherche Scientifique, Institut de Chimie des Substances naturelles, 91-Gif-sur-Yvette, Essonne;*
G. M. *Laboratoires Joullié, 42, rue Sadi-Carnot, 92-Puteaux, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction duplicative par les métaux d'esters αγ-diéthyléniques*. Note (*) de MM. YVES LERAUX et JOSEPH WIEMANN [1] présentée par M. Henri Normant.

La réduction par les métaux d'esters α,γ-diéthyléniques conduit à des diesters de duplication. Leur formation est interprétée par un mécanisme faisant intervenir deux types de radicaux seulement.

La réduction duplicative d'esters α-éthyléniques a déjà donné lieu à de nombreux travaux [[2] à [5]], mais à notre connaissance cette étude n'a pas été étendue aux esters α, γ-diéthyléniques.

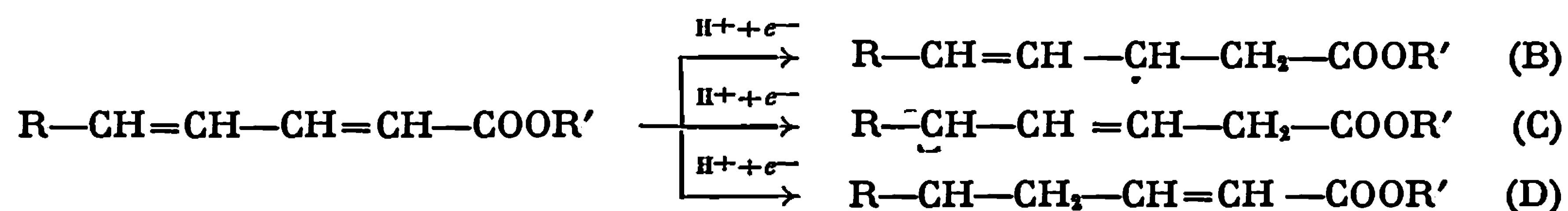
Les rendements en dimères obtenus par Knuyants [4] à partir de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle n'atteignent pas ceux que nous obtenons pour les esters α, γ-diéthyléniques. M. L. Bouguerra [5] améliore ce rendement par électrolyse à potentiel fixe.

Nous avons conduit ces réductions par le couple zinc-acide acétique, ou mieux par l'aluminium amalgamé. Les esters de départ sont le sorbate de méthyle (I) et le sorbate d'éthyle (II).



Ils sont préparés à partir de l'acide sorbique commercial et des alcools correspondants.

Reprenant le schéma général de réduction duplicative des cétones α-éthyléniques [6] et celui de cétones diéthyléniques de chaîne carbonée voisine de celle des esters [7], nous pouvons admettre la formation au niveau du métal de trois types de radicaux selon le schéma ci-dessous.



Les composés obtenus proviennent de l'attaque d'une deuxième molécule d'ester par l'un des radicaux adsorbés sur le métal. Lors de l'approche, cette molécule neutre acquiert une certaine polarité qui favorise la soudure sur l'un ou l'autre des pôles en β ou γ du carbonyle, conduisant ensuite par réduction au diester final.

Nous avons pu vérifier, dans le cas présent, la formation de radicaux du type (B) et (C) seulement, contrairement à ce qui est observé dans le cas de l'heptadiène-3,5 one-2 [7]. Les composés obtenus sont classés dans le tableau I avec leurs pourcentages respectifs. Ces composés sont isolés et purifiés par chromatographie préparative en phase gazeuse et la détermi-

TABLEAU I.

$CH_3—CH=CH—CH=CH—COOMe$ (I).

$CH_3—CH=CH—CH=CH—COOEt$ (II).

Type de soudure : B + B.

20 %

```
CH3\                      
    CH=CH\     /CH2—COOMe
          CH  
          |
          CH
    CH=OH/  \CH2—COOMe
CH3/
```

(I *bb*)

20 %

```
CH3\                      
    CH=CH\     /CH2—COOEt
          CH  
          |
          CH
    CH=CH/  \CH2—COOEt
CH3/
```

(II *bb*)

Type de soudure : B + C.

45 %

```
CH3\
    CH=CH\     /CH2—COOMe
          CH
          |
          CH          CH2
     CH3/   \CH=CH/   |
                      COOMe
```

(I *bc*)

40 %

```
CH3\
    CH=CH\     /CH2—COOEt
          CH
          |
          CH          CH2
     CH3/   \CH=CH/   |
                      COOEt
```

(II *bc*)

Type de soudure : C + C.

20 %

```
CH3\   /CH=CH\
    CH        CH2—COOMe
    |
    CH        CH2—COOMe
CH3/   \CH=CH/
```

(I *cc*)

20 %

```
CH3\   /CH=CH\
    CH        CH2—COOEt
    |
    CH        CH2—COOEt
CH3/   \CH=CH/
```

(II *cc*)

Type de soudure : Réduction simple.

7 %

$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—COOMe$ (I *b*)

8 %

$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—COOEt$ (II *b*)

7 %

$CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—COOMe$ (I *c*)

12 %

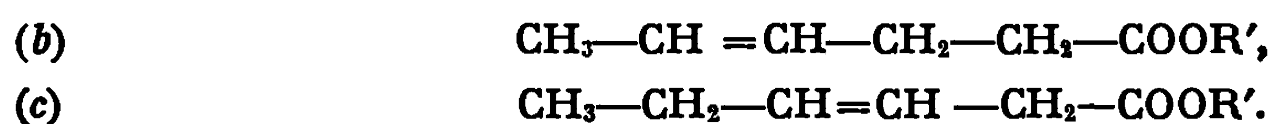
$CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—COOEt$ (II *c*)

nation de leur structure repose de ce fait sur leurs données spectroscopiques, essentiellement de résonance magnétique nucléaire. Les diesters (I *bb*) et (II *bb*) présentent en infrarouge une bande fine ν $>C=O$ à 1745 cm^{-1} et une bande intense ν $\overset{}{\underset{H}{>}}C=C\overset{H}{<}$ à 965 cm^{-1}. Le spectre RMN des deux

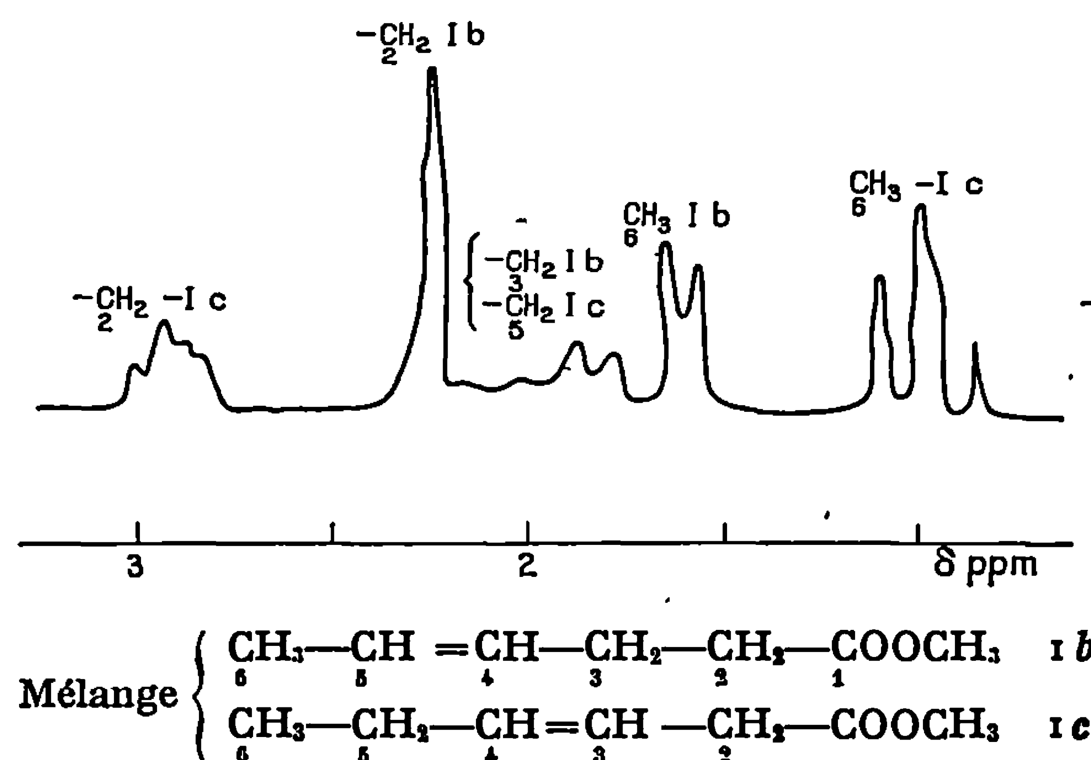
composés est identique aux groupes alcoyle (méthyle et éthyle) près. Il comporte un doublet centré à $1,7.10^{-6}$ ($J = 6$ Hz) pour les groupes méthyle des propényles, un signal complexe intégrant six protons centré à $2,3.10^{-6}$ pour les méthylènes en α du carbonyle et les protons tertiaires en α des doubles liaisons, un signal complexe centré à $5,35.10^{-6}$ pour les quatre protons éthyléniques.

Les composés (I *bc*) et (II *bc*) présentent en infrarouge une bande plus large ν >C=O à 1 745 cm^{-1} et la même bande ν H>C=C<H à 965 cm^{-1}. On retrouve dans les spectres de R. M. N. avec des intégrations différentes les mêmes signaux que pour (I *bb*) et (II *bb*), auxquels s'ajoutent les signaux du motif nouveau CH_3—CH(—)—CH=CH—CH_2—COOR'. Le groupe méthyle donne un doublet à 1.10^{-6} ($J = 7$ Hz), le groupe méthylène un doublet centré à $2,95.10^{-6}$.

Le proton tertiaire voit son signal confondu avec celui du proton tertiaire et du méthylène de l'autre motif. Les composés (I *cc*) et (II *cc*) présentent les mêmes bandes infrarouges que les autres et leur spectre RMN est l'exacte différence de ceux décrits ci-dessus (I *bc*) — (I *bb*) = (I *cc*). Les composés de réduction simple comprennent soit le motif du type B soit celuidu type C, présentant des analogies structurales avec les composés de duplication correspondants :


(*b*) CH_3—CH =CH—CH_2—CH_2—COOR',
(*c*) CH_3—CH_2—CH=CH —CH_2—COOR'.

Le spectre infrarouge présente une bande fine ν >C=O à 1 745 cm^{-1} et la bande ν H>C=C<H intense à 965 cm^{-1}.



La figure ci-dessus reproduit la partie du spectre RMN intéressante pour le dosage des isomères (I *b*) et (I *c*).

Le comportement des esters α, γ-diéthyléniques dans la réduction par les métaux permet de vérifier la généralité du comportement du système diénique conjugué avec un carbonyle. En prenant comme hypothèse la formation en proportions égales des radicaux B et C et de leur probabilité égale de soudure à une deuxième molécule neutre, on serait conduit à des proportions données par un calcul élémentaire de probabilités dans le tableau II.

TABLEAU II.

Proportions calculées des composés de duplication.

	Radicaux	
Probabilités →	(B) = 1	(C) = 1
(β) = 1	(B) (β) = 1	(C) (β) = 1
(γ) = 1	(B) (γ) = 1	(C) (γ) = 1
(B) (β) = 1	(B) (γ) = (C) (β) = 2	(C) (γ) = 1

Ce résultat est totalement en accord avec nos observations expérimentales.

(*) Séance du 25 mai 1970.
(1) Avec la collaboration technique de L. Riquier.
(2) E. DINKEEN, T. C. SCHAVAN et C. L. WILSON, *J. Electroch. Soc.*, 96, 1949, p. 226.
(3) G. PARRAVANO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4470.
(4) I. L. KNUYANTS, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 113, 1957, p. 112.
(5) M. L. BOUGUERRA, *Thèse Doctorat d'État*, Paris, 1967.
(6) J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1464.
(7) Y. LERAUX et J. WIEMANN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 790.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sigmatropie*-3.3 *d'ène-amines acétyléniques,* N *et* C-*alcoylation d'ène-amines en série acétylénique.* Note (*) de MM. **Jean Corbier** et **Pierre Cresson**, présentée par M. Henri Normant.

L'alcoylation d'ène-amines de cétones par les bromures propargyliques conduit aux cétones γ acétyléniques. D'autre part, les ène-amines acétyléniques sont transformées en imines alléniques, par un réarrangement thermique de type amino Claisen, mais la sigmatropie se révèle très difficile.

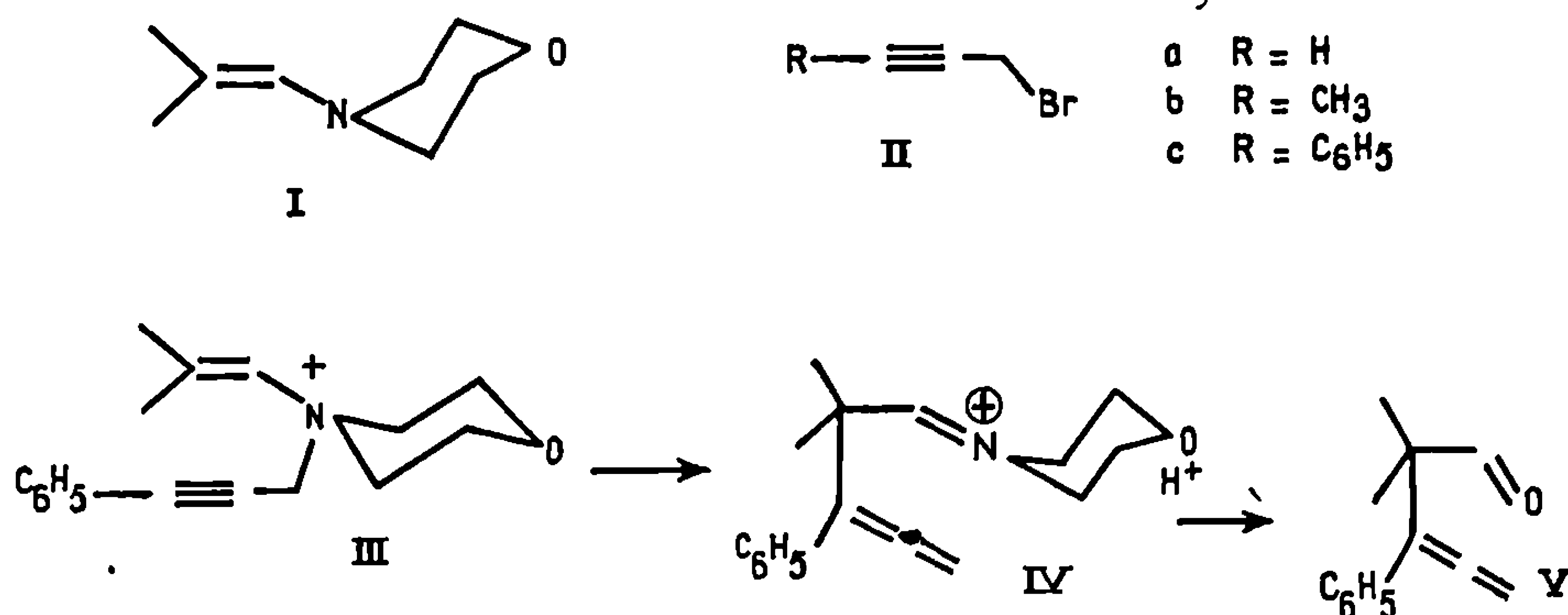
Les sigmatropies 3-3 qui mettent en jeu un atome d'azote sont énergétiquement plus difficiles que les mêmes réactions faisant participer l'oxygène. D'autres facteurs que les forces de liaison [1] (C—N est plus facile à rompre que C—O) interviennent.

Hill et Gilman ont décrit, en 1967, la pyrolyse à 250° d'ène-amines allyliques [2]. La sigmatropie donne l'imine attendue dont l'hydrolyse conduit à l'α-allyl aldéhyde.

Ces mêmes carbonylés sont plus facilement accessibles, dans des conditions plus douces, par N-alcoylation d'ène-amines d'aldéhydes [3] par les halogénures d'allyle, sigmatropie de l'ène-ammonium et hydrolyse de l'immonium formé.

Le réarrangement se fait autour d'un atome d'azote chargé positivement et l'énergie de l'état de transition est abaissé.

Nous avons appliqué cette transposition en série acétylénique [4] en alcoylant à froid, l'azote de l'isobutényl morpholine (I) par les bromures propargyliques (II). Les ènes-amines préparées à partir de l'isobutanal, et de la pyrrolidine ou de la pipéridine conduisent essentiellement aux mêmes résultats.



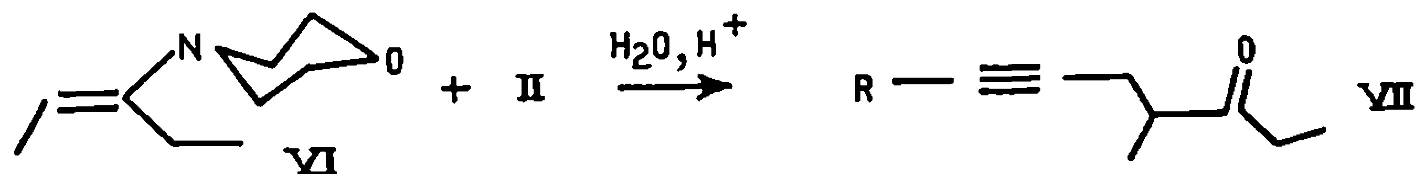
Même lorsque R = C_6H_5, l'ène-ammonium (III) se transpose facilement en immonium (IV), lequel s'hydrolyse en di-Me-2.2 phényl-3 pentadiène-3.4 al (V) ($\acute{E}_{0,1}$ 73°; n_D^{20} 1,5480).

Nous avons remarqué cependant qu'avec l'ène-amine de la diméthylamine et de l'isobutanal, les rendements en ène-ammonium du type (III)

sont plus élevés et atteignent 80 à 90 %. L'alcoylation à chaud peut donner jusqu'à 22 % de C-alkylation [avec (II *c*)].

Comme avec les cyclanones ([5]), les ènes-amines de cétones aliphatiques nous ont donné exclusivement la C-alkylation.

Nous avons étudié essentiellement le morpholino-3 pentène-2 (VI).



La C-alkylation n'a lieu qu'à chaud et les rendements en cétone γ-acétylénique (VII) (bien caractérisée en spectrographie infrarouge et RMN) sont en moyenne de 50 %. Le proton tertiaire et les deux méthylènes donnent des massifs centrés à $2{,}5\text{-}2{,}6.10^{-6}$ (TMS, réf. int.).

TABLEAU I.

Cétones (VII).

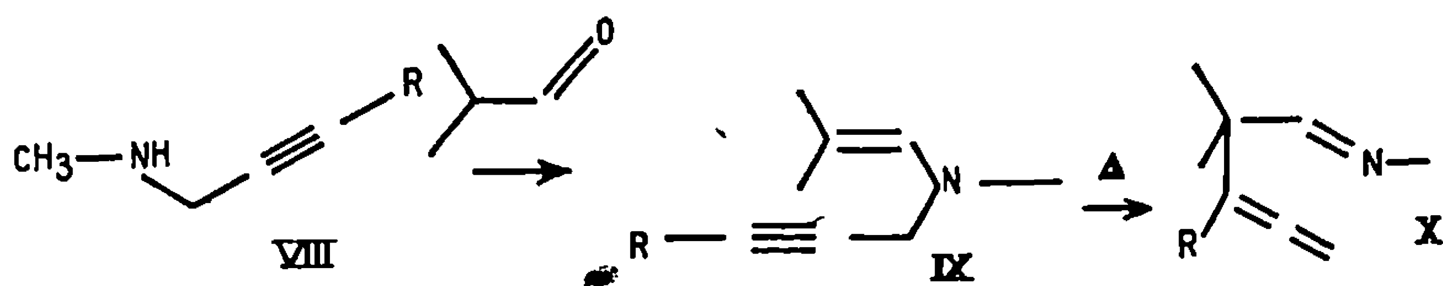
			É (°C)/mmHg).	n_D.	ν (C≡C) (cm⁻¹).
(VII)	*a* :	$C_8H_{12}O$....	64/25	1,4290/20	2 120
	b :	$C_9H_{14}O$....	87/23	1,4470/24	2 240
	c :	$C_{14}H_{16}O$...	112/0,05	1,5508/22	2 220

En augmentant l'encombrement à l'azote d'une aldoènamine, on peut supprimer la N-alkylation, selon Curphey ([6]).

C'est également ce que nous avons observé avec l'ène-amine de l'isobutanal et de la butylisobutylamine. Les bromures (II *a*) et (II *c*) ont donné environ 95 % de C-alkylation pour 5 % de N-alkylation.

Nous avons enfin voulu étudier le comportement thermique d'ène-amines acétyléniques pour voir si la sigmatropie (3-3) était réalisable sur des substrats simples.

Les amines acétyléniques (VIII) et l'isobutanal conduisent aux ène-amines (IX).



Nous avons appliqué à (IX) la même technique de chauffage que celle utilisée pour la transposition des éthers vinyl-propargyliques ([7]). (IX *a*), chauffé à 260°, conduit quantitativement à l'imine (X *a*) dont l'hydrolyse donne le diénal déjà décrit ([4]).

Pour (IX *b*), à 280°, le réarrangement n'est que partiel. Il devient notable à 310°. L'aldéhyde obtenu après hydrolyse redonne bien à 1720

et 1735 cm^{-1} le doublet caractéristique, dû à l'absorption du C=O, déjà observé ([4]) avec ce carbonylé. A 340°, l'ène-amine (IX c) demeure inchangée.

TABLEAU II.

Énamines (IX) et imines (X).

			É (°C/mm Hg).	n_D^{22}.	ν (C=C) [ν (C=N)].	ν (C≡C) [ν (C=C=C)].
(IX)	a :	$C_8H_{13}N$.....	$45/_{23}$	1,4540	1680	2 100
	b :	$C_9H_{14}N$.....	$68/_{20}$	1,4640	1675	2 270
	c :	$C_{14}H_{17}N$.....	$75/_{0,08}$	1,5442	1675	2 230
(X)	a :	$C_8H_{13}N$.....	$50/_{30}$	1,4640	1670	1 955

Les sigmatropies 3-3 des ène-amines acétyléniques s'avèrent donc difficiles et sensibles, d'une façon inhabituelle ([7]), à l'encombrement de la triple liaison.

Il serait intéressant d'étudier le comportement des systèmes (IX b et c), substitués sur le méthylène en α de la triple liaison. Il est reconnu, en effet, que de telles substitutions abaissent l'énergie d'activation de la sigmatropie ([7]).

Quoi qu'il en soit, l'application en synthèse de tels réarrangements thermiques semble difficile *a priori*; la N-alkylation d'ène-amines par les bromures acétyléniques et le réarrangement des ène-ammoniums formés seraient, de loin, préférables.

(*) Séance du 20 avril 1970.

([1]) H. O. House et F. A. Richey Jr, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1430.
([2]) R. K. Hill et N. W. Gilman, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1421.
([3]) *Voir* ([2]) et ([3]) dans ([4]).
([4]) P. Cresson et J. Corbier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1614.
([5]) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuskovicz et R. Terrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207.
([6]) T. J. Curphey et J. Chao-Yu Hung, *Chem. Comm.*, 10, 1967, p. 510.
([7]) P. Cresson et M. Atlani, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1433.

(Laboratoire de Synthèse organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité de composés organostanniques à liaison étain-magnésium.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Lahournère** et **Jacques Valade**, présentée par M. Henri Normant.

Les dérivés halogénés ou carbonylés organiques réagissent avec des composés trialcoylstanniques à liaison étain-magnésium et conduisent respectivement aux produits de condensation et d'addition attendus.

Dans une communication précédente (1), nous avons décrit la synthèse de composés trialcoylstanniques à liaison étain-magnésium du type R_3SnMgX, à partir de la réaction, dans l'éther, d'hydrure de trialcoylétain sur un réactif de Grignard à fort encombrement stérique, suivant le schéma :



$$R_3SnH + R'MgX \xrightarrow{\text{Éther}} R'H + R_3SnMgX \xrightarrow{D_2O} R_3SnD$$

R′ = isopropyl-, *s*.butyl-, *t*.butyl-, cyclohexyl-.

Afin de mettre en évidence la réactivité et les possibilités en synthèse de cet intermédiaire trialcoylstannique à liaison Sn—Mg, nous avons étudié son comportement vis-à-vis de dérivés halogénés et carbonylés. Dans tous les cas, nous avons obtenu les composés attendus, suivant les réactions classiques.

1. Réaction de R_3SnMgX avec les dérivés halogénés. — L'intermédiaire trialcoylstannique à liaison SnMg réagit normalement, avec de bons rendements sur les dérivés halogénés :



$$R_3SnMgX + R'X \xrightarrow{\text{Éther}} R_3SnR' + MgX_2$$

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Dérivé halogéné.	Composé organostannique obtenu (*).	Rdt (%).
n-BuBr	Bu_4Sn	74
$CH_2=CH-CH_2Cl$	$Bu_3SnCH_2-CH=CH_2$	73
Me_3SiCl	$Bu_3SnSiMe_3$	75
Me_2SiHCl	$Bu_3SnSiHMe_2$	57
$MeOCH_2Cl$	$Bu_3SnCH_2OCH_3$	63

(*) Les rendements rapportés sont établis à partir de produits distillés. Toutes les structures ont été vérifiées par les voies physicochimiques classiques.

2. Réaction de R_3SnMgX avec les composés carbonylés. — Il a été rapporté que les composés organostanniques à liaison étain-lithium, tels que le triphénylstannyllithium, ne s'additionnent pas sur les cétones (2). Nous avons observé, par contre, que l'addition de cétones aliphatiques ou alicycliques et du formol sur l'intermédiaire trialcoylstannique à liaison

Sn—Mg est possible et conduit, après hydrolyse du milieu réactionnel, à des dérivés trialcoylstanniques α-hydroxylés dont seule la synthèse de deux d'entre eux avait été signalée par Seyferth [3] et Peddle [4] par des processus tout à fait différents.

Les résultats de nos essais sont rassemblés dans le tableau II.

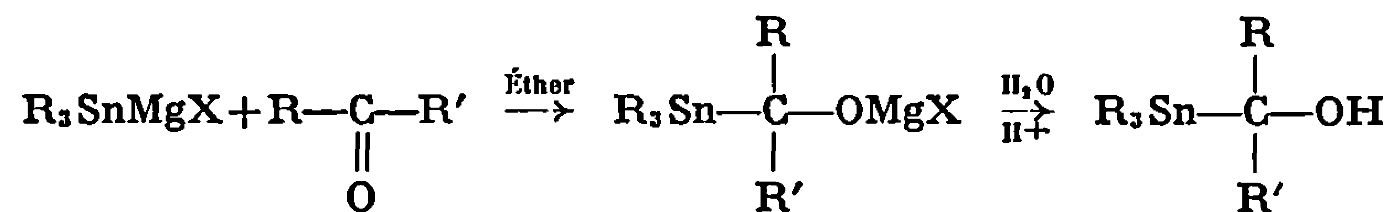
TABLEAU II.

Cétone.	Composés organostanniques isolés (*).	Rdt (%).
HCHO	Bu_3SnCH_2OH	41
CH_3COCH_3	$Bu_3Sn—C(CH_3)_2OH$	60
$C_2H_5COC_2H_5$	$Bu_3Sn—C(C_2H_5)_2OH$	63
$CH_3COC_3H_7$	$Bu_3Sn—C(CH_3)(C_3H_7)OH$	56
cyclohexanone	1-(Bu_3Sn)-cyclohexanol	62

(*) Les rendements rapportés sont établis à partir de produits distillés. Toutes les structures ont été vérifiées par les voies physicochimiques classiques.

Comme on peut le constater, les cétones utilisées, ainsi que le formaldéhyde, permettent d'accéder à des composés organostanniques α-hydroxylés avec des rendements satisfaisants.

Nous interprétons nos résultats, à l'image de ceux observés en série carbonée, par le schéma réactionnel habituel :



$$R_3SnMgX + R—C(=O)—R' \xrightarrow{\text{Éther}} R_3Sn—C(R)(R')—OMgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} R_3Sn—C(R)(R')—OH$$

Les spectres RMN des composés α-hydroxylés stanniques, en solution dans CCl_4, par référence au TMS, sont caractérisés par les signaux suivants :

$Bu_3Sn—C(CH_3)_2OH$	Singulet	$\delta_{CH_3} = 1{,}4.10^{-6}$
$Bu_3Sn—CH_2OH$	»	$\delta_{CH_2} = 3{,}9$ »
$Bu_3SnCH_2OCH_3$	»	$\delta_{CH_3} = 3{,}2$ »
	»	$\delta_{CH_2} = 3{,}6$ »

Nos premiers résultats sur la réactivité d'intermédiaires trialcoylstanniques à liaison Sn—Mg confirment leur structure et leurs réactions; notamment avec les cétones, ils permettent d'accéder, avec de bons rendements, à des dérivés trialcoylstanniques α-hydroxylés.

La généralisation à d'autres composés carbonylés tels que aldéhydes, cétones aromatiques, esters, est en cours.

(*) Séance du 1er juin 1970.

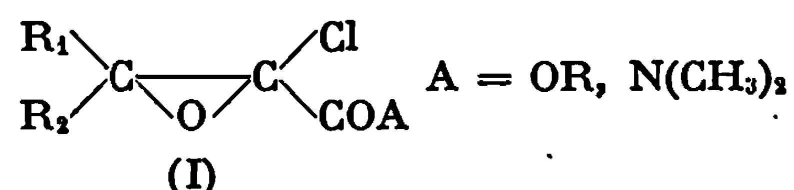
(1) J. C. Lahournère et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 22, 1970, p. 3-4.
(2) H. Gilman et S. D. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 680-1554.
(3) D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1844.
(4) G. J. Peddle, *J. Organometal. Chem.*, 14, 1968, p. 139.

(Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du silicium et de l'étain, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

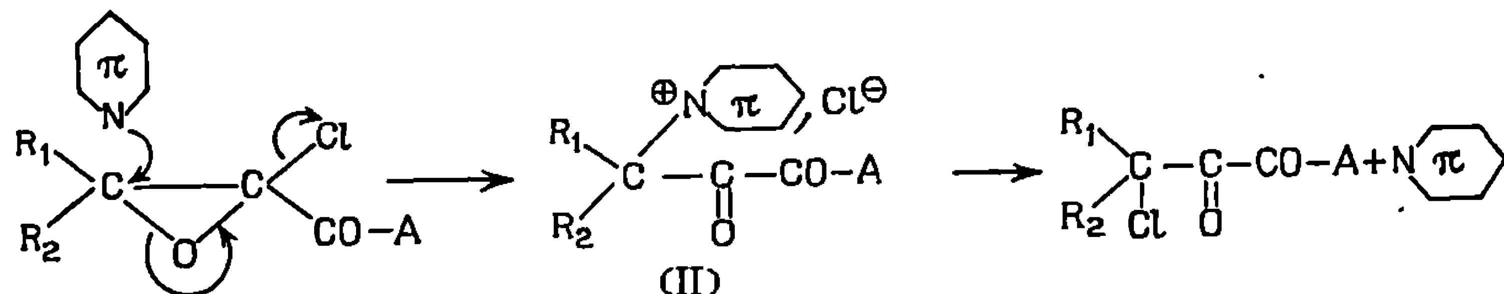
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des esters et amides glycidiques α-chlorés. Action des amines.* Note (*) de MM. **Jean Villieras, Nilda Ferracutti** [1] et **Jean-Claude Combret**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des amines primaires et secondaires sur les esters et amides glycidiques α-chlorés permet de préparer des dérivés de l'acide β-aminopyruvique avec d'excellents rendements.

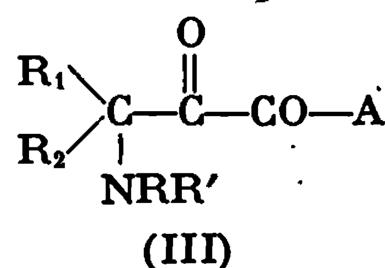
Les esters et amides glycidiques α-chlorés (I) dont nous avons décrit divers modes de préparation [[2], [3]] sont des composés de stabilité variable,



qui s'isomérisent lentement en dérivés de l'acide β-chloropyruvique $R_1R_2C(Cl)—CO—COA$ [[4], [5]]. Cette isomérisation peut être catalysée par des traces de pyridine provoquant l'ouverture du cycle époxydique [4] :



L'action des amines primaires et secondaires sur les esters et amides glycidiques α-chlorés permet de préparer des dérivés de l'acide β-aminopyruvique (III)



Cette réaction a été étudiée par Kirrmann, Duhamel et Nouri Bimorghi dans le cas des chloroépoxydes non fonctionnels [6].

Elle conduit cependant à des composés carbonylés α-aminés isomères [7] :

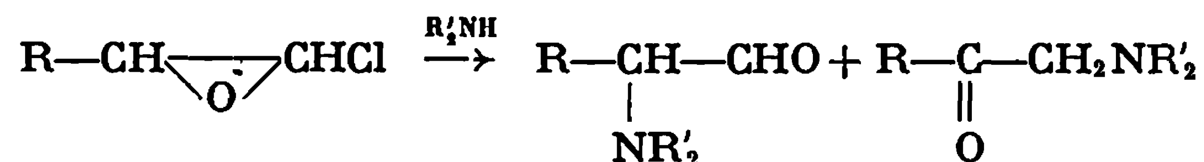
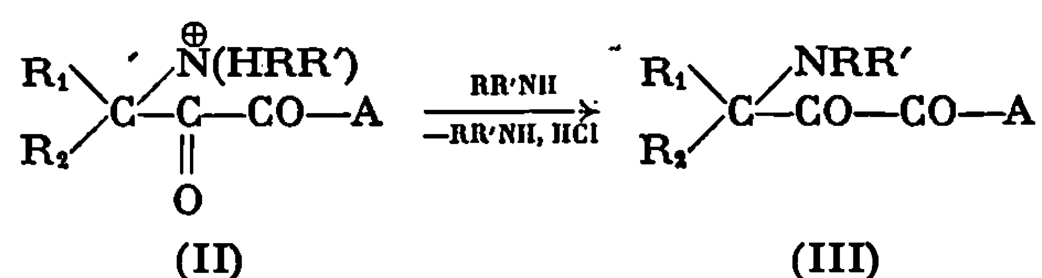


TABLEAU.

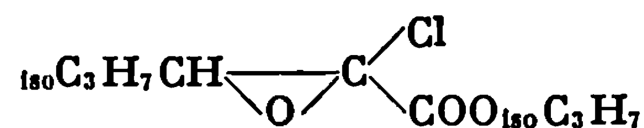
	Rdt %.	É (°C/mmHg).	n_D^t
$CH_3-CH(N(C_2H_5)_2)-CO-COO_{iso}C_3H_7$	65	$72,5/_{0,7}$	$1,4362^{21,5}$
$C_2H_5-CH(N(C_2H_5)_2)-CO-COO_{iso}C_3H_7$	66	$52/_{0,2}$	$1,4374^{20}$
$(CH_3)_2CH-CH(N(CH_3)_2)-CO-COO_{iso}C_3H_7$	73	$58/_{0,5}$	$1,4395^{21}$
$(CH_3)_2-C(N(CH_3)_2)-CO-COO_{iso}C_3H_7$	74	$51/_{0,3}$	$1,4310^{23}$
$(CH_3)_2CH-CH(N(CH_3)_2)-CO-CON(CH_3)_2$	90	$71,5/_{0,5}$	$1,4648^{22}$
$(CH_3)_2CH-CH(NH_{iso}C_3H_7)-CO-CONH_{iso}C_3H_7$	85	$86/_{0,5}$	$1,4534^{21}$
$(CH_3)_2CH-CH(NHCH_3)-CO-CON(CH_3)_2$	92	$68/_{0,4}$	$1,4659^{23}$

Dans notre cas, la réaction est univoque, (III) résultant de la réaction ultérieure du chlorhydrate (II) avec une seconde molécule d'amine.

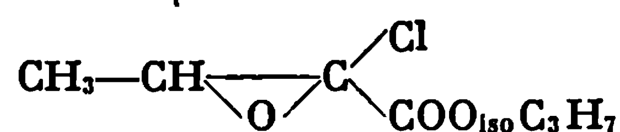


Ces réactions sont effectuées entre 0 et 35° dans le pentane en employant un léger excès d'amine.

La vitesse des réactions dépend de l'encombrement total des réactifs. Ainsi

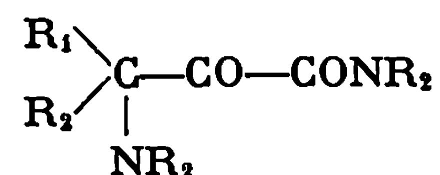


ne réagit pas avec la diéthylamine, mais conduit à l'aminopyruvate si on utilise la diméthylamine. Par contre,



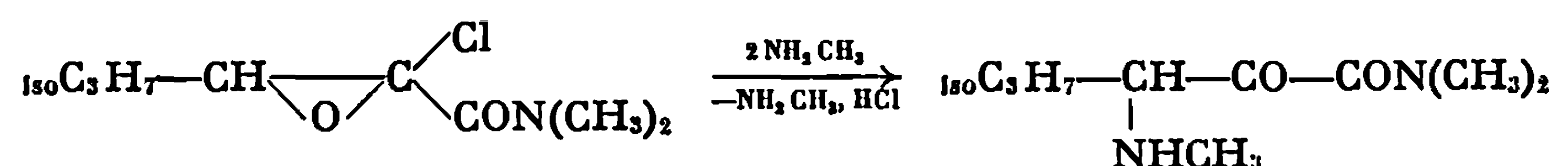
est réactif vis-à-vis de ces deux amines.

Lorsque la réaction est effectuée avec un ester méthylique on obtient un β-aminopyruvamide



résultant de l'amidification de la fonction ester. Par contre, les esters d'isopropyle ne subissent pas d'amidification.

Il est possible de préparer des β-aminopyruvamides où les atomes d'azote ne portent pas les mêmes radicaux à partir des amides glycidiques α-halogénés ([3]) :



Les aminopyruvates et pyruvamides se présentent en général sous la forme de liquides jaunes à odeur légèrement aminée. Certains assez instables, se polymérisent très rapidement à température ambiante, mais peuvent néanmoins être conservés quelque temps à — 20°. L'étude des propriétés de ces composés est en cours.

Le tableau montre l'intérêt synthétique de cette réaction.

(*) Séance du 1er juin 1970.

([1]) Université Nationale du Sud, Bahia Blanca (Argentine). Stage post doctoral réalisé avec le concours du Centre International des Stages.

([2]) B. Castro, J. Villieras et N. Ferracutti, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1502 et 268, série C, 1969, p. 1403; J. Villieras, B. Castro et N. Ferracutti, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1450.

([3]) J. Villieras, G. Lavielle, R. Burgada et B. Castro, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1164.

([4]) J. Villieras et N. Ferracutti, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

([5]) R. M. Mc Donald et P. A. Schwab, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2459.

([6]) A. Kirrmann, M. R. Nouri Bimorghi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3264.

([7]) A. Kirrmann, M. R. Nouri Bimorghi et E. Elkik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2385.

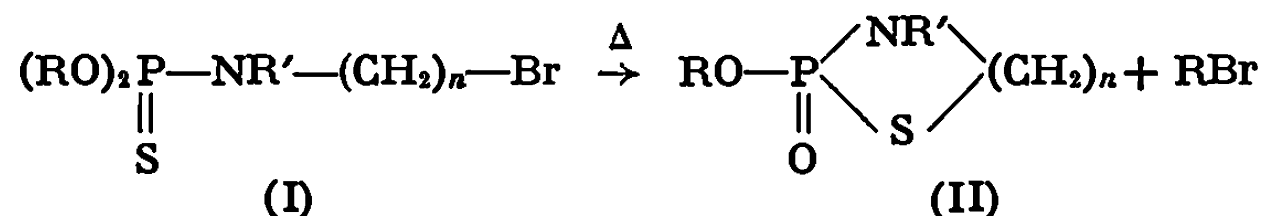
(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S.,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Thiophosphoramides β-bromés. Sur la préparation et les propriétés du chloro-2 oxo-2 méthyl-3 thiazaphospholane.* Note (*) de

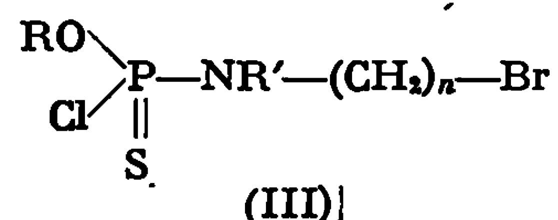
MM. **Philippe Savignac**, **Jacques Chenault** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

On décrit la préparation de thioester amides cycliques chlorés. On étudie leur transformation à la chaleur, les produits et les intermédiaires de réaction sont identifiés.

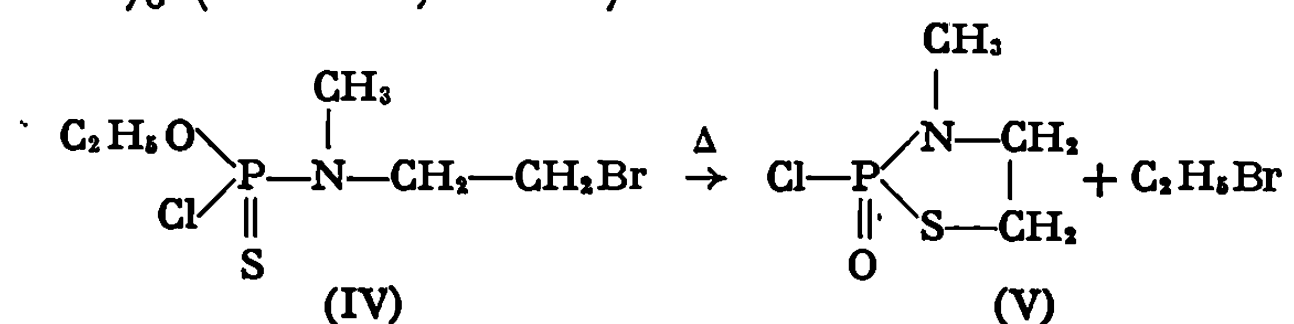
Nous avons montré [(1), (2), (3)] que les O, O-dialkyl-ω-halogéno-alkyl-thiophosphoramides (I) subissent à chaud une cyclisation intramoléculaire qui conduit à la formation de thioester amide cyclique (II) avec élimination d'halogénure d'alkyle.



Nous avons entrepris l'étude de cette réaction avec les dérivés de structure (III), le troisième substituant lié au phosphore étant le chlore.



La N-méthyl β-bromoéthylamine a été utilisée comme amine halogénée. La cyclisation intramoléculaire de (IV) est réalisée sous vide vers 120°C. On isole le chloro-2 oxo-2 méthyl-3 thiazaphospholane (V) avec un rendement voisin de 80 % (É 120°C; 3.10^{-3}).



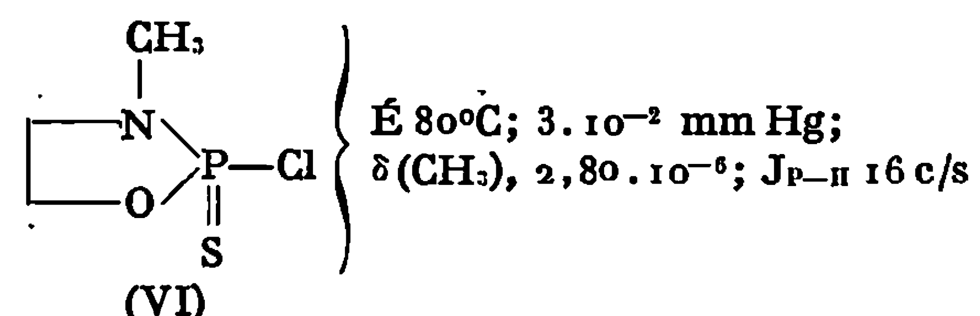
L'étude en RMN du proton de (V) révèle la présence de deux composés phosphorés identifiés par le signal du groupement —N—CH_3 qui est un doublet.

Le premier doublet (4) $\delta(CH_3)$ $2{,}75.10^{-6}$, J_{P-H} 13,3 c/s est attribué à (V). Le second $\delta(CH_3)$ $2{,}89.10^{-6}$, J_{P-H} 16 c/s, nous l'attribuons à un composé

(VII). Les proportions de (V) et (VII) sont en général de 80 et 20 %. Elles varient suivant les préparations.

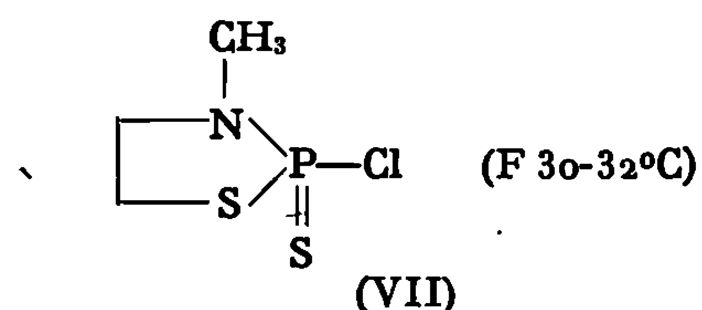
Nous avons étudié l'action de la chaleur sur (V) à diverses températures. Ce composé se transforme lentement pour donner (VII). Le spectre RMN du proton montre une diminution d'intensité du doublet à $\delta(CH_3)$ 2,75.10^{-6} et une augmentation simultanée du second doublet $\delta(CH_3)$ 2,89.10^{-6}. Après quelques heures de chauffage à 120°C les pourcentages de (V) et (VII) qui étaient au départ de 80 et 20 % sont inversés.

Afin d'identifier (VII) nous avons conduit une étude parallèle sur l'isomère de (V), le chloro-2 thio-2 méthyl-3 oxazaphospholane 1.3.2 (VI)

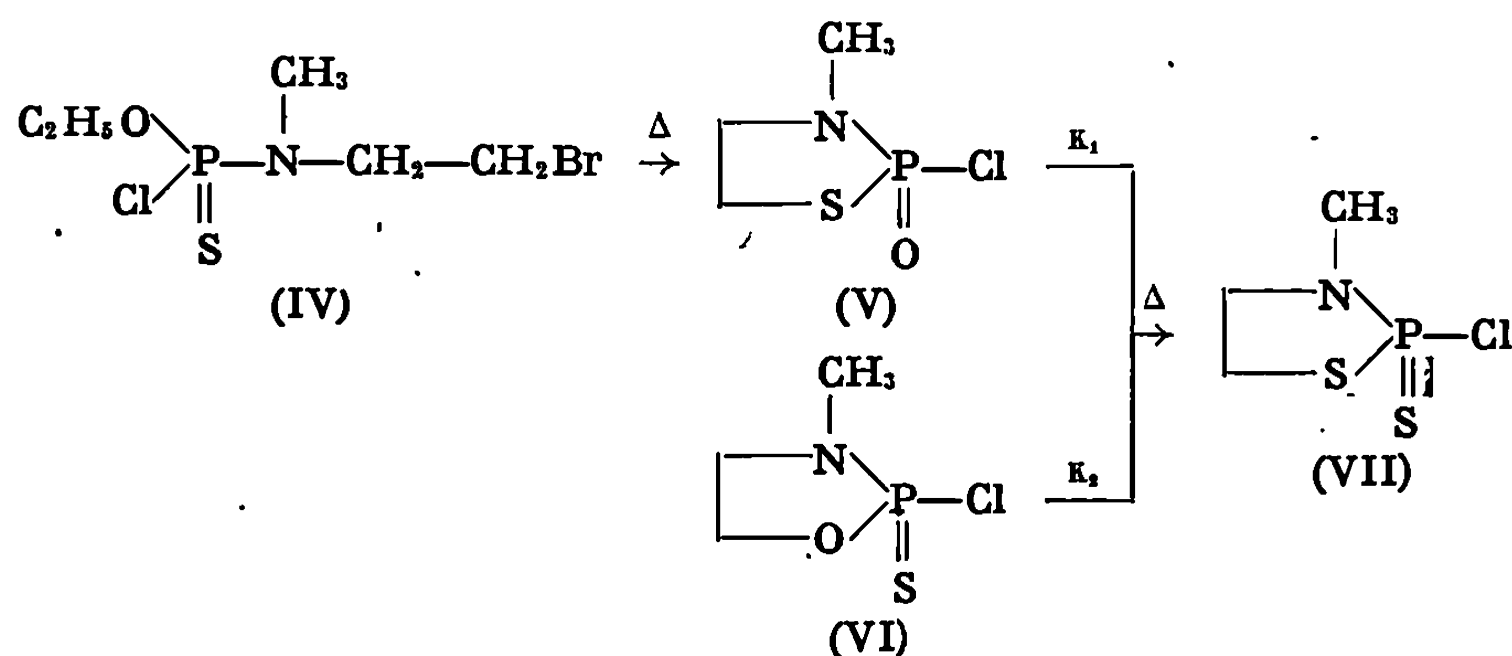


Ce composé assez instable à température ordinaire n'est distillable que sous très bon vide. Distillé sous vide moyen, il subit une transformation exothermique. On isole finalement un composé visqueux dont l'examen par RMN montre le remplacement du doublet à $\delta(CH_3)$ 2,80.10^{-6} par deux doublets, l'un à $\delta(CH_3)$ 2,75.10^{-6} identifié à celui de (V) 10 %, l'autre à $\delta(CH_3)$ 2,89.10^{-6} identifié à celui de (VII) 90 %.

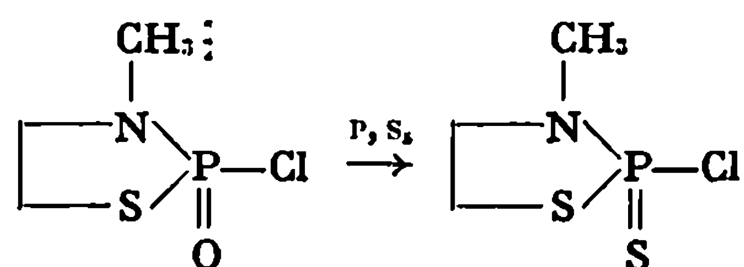
En définitive (V) et (VI) conduisent tous deux avec des vitesses différentes au même composé final (VII) que nous avons identifié comme le chloro-2 thio-2 méthyl-3 thiazaphospholane-1.3.2.



Nous sommes amenés à présenter le bilan suivant de l'évolution des réactions :



Le composé (VII) a été également obtenu par sulfuration directe de (V) par P_2S_5



Le chloro-2 oxo-2 méthyl-3 oxazaphospholane qui se forme aux dépens de (VII) n'a pu être isolé. Très instable, il se décompose au cours des distillations.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) P. Savignac, Thuong N. T. et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1791.

(2) P. Savignac, Thuong N. T. et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 183.

(3) P. Chabrier et P. Savignac, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1166.

(4) Solvant CCl_4; R 12 « Perkin-Elmer ».

*(Centre Marcel Delépine,
Chimie organique du Phosphore,
C. N. R. S.-D. R. M. E.,
45-Orléans-La Source, Loiret.)*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Couplage dans les halogénocomplexes de symétrie* T_d *calculé à partir de douze champs de force différents*. Note (*) de MM. **Edgar Wendling** et **Saâd Mahmoudi**, présentée par M. Georges Champetier.

Une analyse comparative du couplage calculé pour un assez grand nombre de groupements de même symétrie dans le cadre de plusieurs champs de force simplifiés et du champ de force de valence généralisé, permet de juger de la plausibilité physique des champs simplifiés. La méthode a été appliquée au cas d'halogénocomplexes tétraédriques.

Il arrive assez fréquemment [([2]) à ([5])] que l'on étudie la *contribution à l'énergie potentielle des différentes coordonnées de symétrie au cours des vibrations normales* d'une molécule dans le cadre d'un champ de force (C. F.) donné. Par contre, il n'existe pas à notre connaissance d'étude plus générale abordant un grand nombre de groupements de même symétrie moléculaire dans le cadre d'un même C. F. et encore moins dans celui de plusieurs C. F.. Aussi, allons-nous étudier 41 halogénocomplexes *tétraédriques* dans le cadre de 12 C. F. (I à XII) [les C. F. et les halogénocomplexes ont déjà été précisés ailleurs ([6]), ([7])].

Pour un groupement $XY_4(T_d)$, il intervient quatre coordonnées de symétrie ([5]) :

— deux de *déformation de valence* : $S_1(A_1)$ et $S_3(T_2)$ d'espèces de symétrie A_1 et T_2 respectivement ;

— deux de *déformation angulaire* : $S_2(E)$ et $S_4(T_2)$ d'espèces de symétrie E et T_2 respectivement.

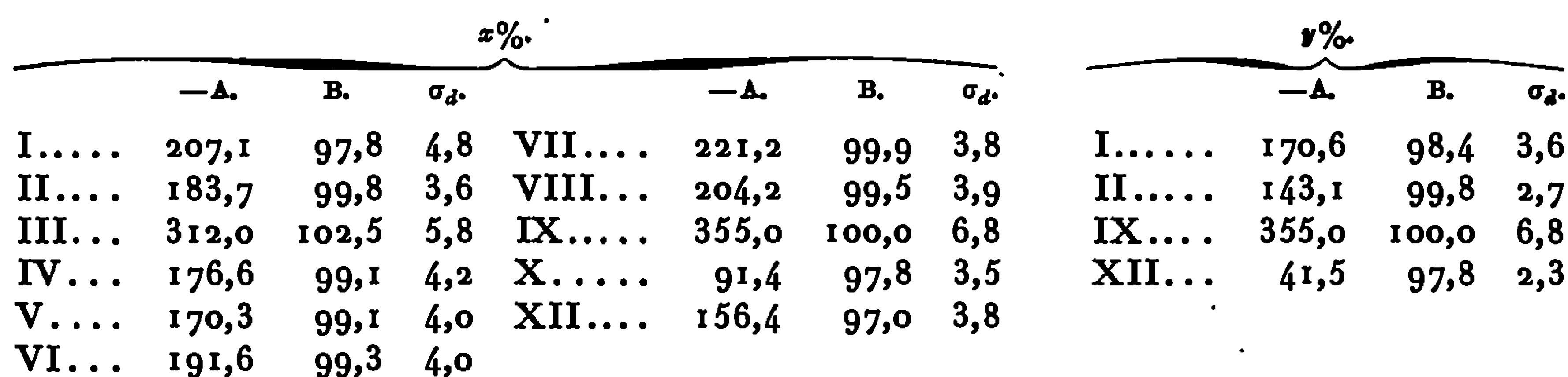
Des considérations de *théorie des groupes* seules ([1]) montrent déjà que :

— l'énergie potentielle au cours des vibrations normales $\nu_1(A_1)$ et $\nu_2(E)$ provient à 100 % respectivement de $S_1(A_1)$ et de $S_2(E)$: $\nu_1(A_1)$ est donc une vibration de valence *pure* $\nu(X-Y)$ tandis que $\nu_2(E)$ est de déformation angulaire *pure* $\delta(Y-X-Y)$;

— l'énergie potentielle au cours de la vibration normale $\nu_3(T_2)$ provient pour x % de $S_3(T_2)$ et pour $(100-x)$ % de $S_4(T_2)$;

— l'énergie potentielle au cours de la vibration normale $\nu_4(T_2)$ provient pour y % de $S_4(T_2)$ et pour $(100-y)$ % de $S_3(T_2)$.

Il intervient donc un *couplage « déformation de valence* $(X-Y) \leftrightarrow$ *déformation angulaire* $(Y-X-Y)$ » pour $\nu_3(T_2)$ et $\nu_4(T_2)$. x et y constituent une mesure de l'importance de ce couplage.



	x %.							y %.		
	—A.	B.	σ_d.		—A.	B.	σ_d.		—A.	B.	σ_d.
I.....	207,1	97,8	4,8	VII....	221,2	99,9	3,8	I......	170,6	98,4	3,6
II....	183,7	99,8	3,6	VIII...	204,2	99,5	3,9	II.....	143,1	99,8	2,7
III...	312,0	102,5	5,8	IX.....	355,0	100,0	6,8	IX....	355,0	100,0	6,8
IV...	176,6	99,1	4,2	X.....	91,4	97,8	3,5	XII...	41,5	97,8	2,3
V....	170,3	99,1	4,0	XII....	156,4	97,0	3,8				
VI...	191,6	99,3	4,0								

x et y se calculent grâce à une méthode *classique* [(2), (3), (4)]. Rappelons que l'on calcule les vecteurs propres convenablement normalisés **L** de la matrice **G.F** [notations habituelles (5), (6)] définis par

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{L}\Lambda,$$

où Λ représente une matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs propres de la matrice **G.F**. Les *coordonnées de symétrie* S_n sont reliées aux *coordonnées normales* Q_n par la relation

$$\mathbf{S} = \mathbf{LQ}$$

(**S** et **Q**, matrices colonne dont les éléments sont respectivement des coordonnées de symétrie et des coordonnées normales). La contribution à l'énergie potentielle des différentes coordonnées de symétrie au cours

des vibrations normales est donnée, en première approximation, par la relation

$$x \text{ ou } y\,\% = \frac{100\,F_{il}L_{in}^2}{\lambda_n} \quad \text{[pour les notations, cf. (5)].}$$

En portant x ou y % en fonction de 1/Z [Z est défini dans (7)], on observe *trois types de variation* (*voir* figure; pour qu'elle reste lisible, nous avons omis la plupart des points expérimentaux) qui sont précisés dans le tableau ci-dessous pour chaque C. F. :

C. F.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
x %	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1
y %	1	1	2	2	2	2	2	2	1	3	3	1

Type 1. — On observe une *loi linéaire de régression* :

$$x \text{ ou } y\,\% = A\frac{1}{Z} + B.$$

Les coefficients A et B déterminés par moindres carrés ainsi que les écarts type σ_d dont indiqués en légende. B est toujours très proche de 100 % : le couplage est donc nul pour un atome central infiniment lourd. Ainsi, curieusement, x ou y % sont *indépendants* de la charge du groupement XY_4, ainsi que de la nature de l'halogène. Cependant, à Z, c'est-à-dire aussi à période de l'atome central donnés, x ou y % diminuent en règle générale légèrement lorsqu'on passe des fluoro- aux iodocomplexes. y % (C. F. XII) fait exception : on assiste à une inversion progressive de la 6e à la 2e période.

Type 2. — On observe une absence totale de couplage (y % très voisin de 100) si l'atome central appartient aux périodes longues (4e, 5e et 6e). Il y a apparition de couplage pour X appartenant aux périodes courtes (2e et 3e) et ce couplage se met à dépendre fortement de la charge du groupement XY_4 ainsi que de la nature de l'halogène.

Type 3. — Il y a distribution *incohérente* des points x et y % en fonction de 1/Z.

On notera que x et y % dépassent en général 50 : pour toutes les molécules et tous les C. F., ν_3 est donc essentiellement une déformation de valence et ν_4 une déformation angulaire. Cependant, l'inverse a lieu pour tous les dérivés du carbone dans le cadre du C. F. centrales III.

Nous avons vu ailleurs (7) combien il est délicat de juger si un modèle est satisfaisant du point de vue physique. Or le C. F. de valence généralisé XII étant indiscutablement le plus satisfaisant (7), le couplage calculé pour ce C. F. peut être pris comme référence et seuls sont susceptibles d'être physiquement plausibles, les C. F. simplifiés qui conduisent à un couplage similaire.

A cet égard, ce sont certainement les approximations de Meister-Cleveland et de Pistorius (C. F. IX et X) [(6), (7)] qui sont les plus mauvaises

(Type 3). Les C. F. conduisant à des lois du type 1 rendent *qualitativement* compte du couplage existant dans les halogénocomplexes. En ce qui concerne x %, les C. F. I, II, IV, V, VI, VII et VIII sont également satisfaisants du point de vue *quantitatif* (droites très proches de celle du C. F. XII; *voir* fig., « Type 1 »). Par contre, les trois C. F. I, II et IX qui conduisent à une loi du type 1 pour y % *surestiment* considérablement le couplage dans ν_4.

Remarque. — Seuls, les C. F. III à VIII qui conduisent à une variation du type 2 pour y %, peuvent être considérés comme satisfaisants en première approximation mais uniquement pour les périodes longues pour lesquelles le couplage réel n'est que très faible.

Ainsi, aucun des 11 C. F. simplifiés n'est à vrai dire pleinement satisfaisant lorsqu'il s'agit de rendre compte du couplage intervenant pour la vibration de déformation ν_4 : il était donc prévisible, comme nous l'avons montré ailleurs ([7]), que les C. F. comportant « moins d'inconnues que d'équations » rendent tous très mal compte des fréquences expérimentales des vibrations de déformation ν_2 et ν_4.

En conclusion, cette étude a montré qu'une analyse comparative du couplage d'un assez grand nombre de groupements de même symétrie dans le cadre de plusieurs C. F. simplifiés et du C. F. de valence généralisé, permet de juger de la *plausibilité physique* des C. F. simplifiés même s'ils sont du type « autant d'inconnues que d'équations » ([7]) et de ce fait, rendent exactement compte des fréquences de vibration expérimentales.

Cette analyse permet aussi de comparer rationnellement des C. F. auxquels correspondent des constantes de force à signification physique fort différente.

(*) Séance du 25 mai 1970.

([1]) F. A. Cotton, *Application de la théorie des groupes à la Chimie*, Dunod, Paris, 1968.
([2]) M. J. F. Leroy, *Thèse d'État*, Strasbourg, 1968.
([3]) Y. Morino et K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1809.
([4]) M. Muller, *Thèse d'État*, Strasbourg, 1970.
([5]) K. Nakamoto, *Infra Red Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley, New-York, 1963.
([6]) E. Wendling et S. Mahmoudi, *Rev. Chim. min.*, 1970 (à paraître).
([7]) E. Wendling et S. Mahmoudi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (à paraître).

*(Faculté des Sciences d'Alger,
Département de Chimie,
Laboratoire de Chimie minérale physique,
2, rue Didouche Mourad, Alger,
République Algérienne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelles données concernant la transformation cristalline stilbite-métastilbite.* Note (*) de Mmes **Marie-Hélène Simonot-Grange**, **Aline Thrierr-Sorel**, MM. **André Cointot** et **Michel Lallemant**, présentée par M. Georges Champetier.

Une nouvelle détermination des paramètres cristallins des différentes phases observées au cours de la transformation stilbite-métastilbite est donnée.

La déshydratation et la réhydratation de la stilbite de formule chimique théorique $CaAl_2Si_7O_{18}$, $7H_2O$, nous ont permis de mettre en évidence une évolution structurale de cette zéolite et dans une Note précédente, nous avons donné sommairement les résultats de ces travaux [1]. En particulier, pour plusieurs taux d'hydratation, il nous a été possible de calculer les paramètres absolus des différentes mailles. Une erreur relative au groupe de symétrie de la stilbite a eu pour conséquence d'attribuer à certains plans réticulaires des indices *h*, *k*, *l* interdits par ce groupe [(1), (2)]. Cette indexation erronée nous a conduits à adopter une valeur trop faible du paramètre *c* de la métastilbite, la maille cristalline de cette dernière phase ayant été déterminée à partir de ses analogies avec la stilbite initiale [1]. Nous avons donc repris ce travail.

L'échantillon de stilbite naturelle dont nous nous sommes servis pour cette étude admet pour formule chimique :



$$Ca_{1,08}Na_{0,12}Mg_{0,02}K_{0,08}\,[Al_{2,18}Si_{6,76}O_{18}]\,7,64H_2O, \qquad Z = 8.$$

Nous en avons déterminé les paramètres cristallins à partir d'un diagramme de poudre effectué à l'aide d'un double monochromateur (rayonnement K_α du cuivre). Cette méthode étant plus précise, ces paramètres sont légèrement modifiés par rapport à ceux donnés dans la précédente Note. Ce composé cristallise dans le système monoclinique (groupe de symétrie $C\,2/m$) [3]. A partir de la maille monoclinique, il est possible de définir une maille pseudo-orthorhombique qui sera la seule considérée dans notre travail. Elle a pour paramètres (tableau I) :

$$a_0 = 13,64\ \text{Å}, \quad b_0 = 18,24\ \text{Å}, \quad c_0 = 17,76\ \text{Å}, \quad \beta = 90^\circ 46',$$
$$V = 4\,418\ \text{Å}^3, \quad Z = 8, \quad d_{\exp\,(25^\circ C)} = 2,14, \quad d_{calc} = 2,13.$$

Les distances interréticulaires observées et calculées sont en parfait accord.

Déshydratation. — La phase initiale contient 7,64 molécules d'eau. [Dans les Notes (1), (2) (4), nous avions rapporté la formule à 7 molécules d'eau.]

TABLEAU I.

STILBITE

I	d_{obs} Å	d_{calc} Å	h k l
TF	9,110	9,120	020
F	8,882	8,880	002
f	6,798	6,819	200
Mf	5,433	5,443	$\bar{2}$02
f	5,375	5,374	202
Mf	5,292	5,308-5,292	$\bar{1}$31-131
tf	5,226	5,228	$\bar{1}$13
F	4,657	4,674	$\bar{2}$22
F	4,630	4,630	222
Mf	4,441	4,440	004
AF	4,277	4,294	$\bar{3}$11
Mf	4,257	4,268	311
TTF	4,057	4,061-4,056	$\bar{1}$33-042
TTF	4,040	4,039	133
M	3,992	3,992	024
M	3,739	3,743	$\bar{2}$04
M	3,697	3,698	204
f	3,477	3,477-3,463	242-$\bar{2}$24
F	3,398	3,410-3,388	400-$\bar{1}$15
TF	3,181	3,181-3,194	044-420
f	3,162	3,169	402
MF	3,024	3,023-3,033-3,017	153-$\bar{1}$53-$\bar{4}$22
MF	2,996	2,999-2,985-2,993	$\bar{1}$35-135-422
f	2,962	2,960	006
f	2,869	2,878-2,872	062-244
f	2,816	2,815-2,813-2,806	026-$\bar{3}$51-351
M	2,771	2,777-2,784	$\bar{2}$60-$\bar{3}$15

a = 13,64 Å b = 18,24 Å c = 17,76 Å
β = 90°46'

METASTILBITE (réhydratée à 5,5 H_2O)

I	d_{obs} Å	d_{calc} Å	h k l
tf	9,06	9,07	111
F	8,79	8,79	020
ttf	8,67	8,68	002
AF	6,70	6,69	200
apv	5,27	5,29	202
M	5,085	5,09-5,08	221-113
TF	4,56	4,565-4,55	132-123
TF	4,54	4,54	222
f	4,25	4,26	041
TF	4,20	4,19	311
tf	4,05	4,06-4,02	141-114
F	3,93	3,935-3,92	133-042
ttf	3,89	3,89-3,88	024-321
M	3,76	3,76	142
M	3,63	3,64	204
f	3,39	3,40-3,39-3,38	150-143-242
F	3,36	3,36	224-105
F	3,13	3,13-3,12-3,14	420-402-152
f	2,95	2,94	422

a = 13,38 Å b = 17,58 Å c = 17,36 Å

TABLEAU II.

	7,6 H_2O		6,5 H_2O			6 H_2O			4,5 H_2O		3 H_2O	
I	d_{obs}	h k l	d_{obs}	ΔI*	ΔI	d_{obs}	h k l	ΔI	d_{obs}	h k l	d_{obs}	h k l
TTF	4,06	$\bar{1}$33-042	4,05	0	0							
TTF	4,04	133	4,01	0	0	3,98	042-133	↘	3,98	114	3,97	114
								↗	3,91	042-133	3,90	042-133
M	3,70	204	3,70	↘								
f	3,47	242	3,46	0	0	3,45	242-150					
F	3,40	400-$\bar{1}$15	3,39	↘	↘	3,39	151	0	3,40	150	3,37	150
tf	3,37	115			↗	3,34	400-115	↗	3,34	151-224	3,34	242-134
TF	3,18	044						0	3,17	152	3,15	152
f	3,16	402	3,16	↘	↗	3,14	044-420					
								↗	3,08	{044-402 420-243		
MF	3,02	$\bar{1}$53-153	3,00	0	0	2,98	153	↘	2,99	333	2,97	333
								↗	2,92	153	2,91	153
f	2,81	026-$\bar{3}$51										
M	2,77	260-$\bar{3}$15-315	2,74	↘	0	2,73	315-260	↘	2,73	026	2,70	026-351
									2,69	260		

	7,6 H_2O	6,5 H_2O	6 H_2O	4,5 H_2O	3 H_2O
a (Å)	13,64	13,60	13,38	13,15	13,05
b (Å)	18,24	18,10	17,95	17,58	17,52
c (Å)	17,76	17,65	17,50	17,20	17,08
β	90°46'	90°30'	90°	90°	90°
V ($Å^3$)	4418	4344	4203	3976	3904

ΔI* : Variation d'intensités des raies de diffraction.

— Jusqu'au degré d'hydratation 6,5 H_2O, on observe une légère contraction du réseau (tableau II), qui cependant, demeure pseudo-orthorhombique et simultanément deux effets endothermiques faibles en A. T. D.

— Entre 6,3 H_2O et 6 H_2O, s'amorce la modification de la maille cristalline qui devient orthorhombique (tableau II), modification accompagnée d'un effet endothermique en A.T.D.

— Entre 6 H_2O et 5 H_2O, il se produit un tassement brutal de la maille, ayant pour conséquence la mise en place du réseau orthorhombique de la métastilbite. Si la déshydratation est poursuivie, le réseau continue à se contracter. Aucun effet thermique n'est plus observé en A.T.D.

— Enfin, à partir de la phase en 3 H_2O, une diminution progressive de l'intensité des pics de diffraction est constatée, traduisant sans doute la désorganisation du réseau. A chaque degré d'hydratation correspond une phase définie dont nous pouvons calculer les paramètres (tableau II). Il apparaît maintenant que la contraction du réseau (12,3 % en volume) s'effectue dans les mêmes proportions selon les trois directions cristallographiques, en particulier suivant [001], ce qui n'était pas le cas lors des déterminations précédentes.

Réhydratation. — Si la métastilbite est déshydratée au-delà de 3 H_2O, le retour à la stilbite initiale n'est plus possible. Ainsi, une phase en 2 H_2O ne peut réadsorber plus de 3,5 molécules d'eau. Le produit final de taux d'hydratation 5,5 H_2O conserve la symétrie orthorhombique de la métastilbite (tableau I). A l'aide des nouvelles valeurs, on constate que le paramètre *b* de ce dernier réseau reste peu différent de celui de la phase en 3 H_2O, tandis que le volume de la maille est du même ordre de grandeur que celui de la phase en 5,5 H_2O, obtenue par déshydratation de la stilbite.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) M. H. Simonot-Grange, A. Cointot et M. Lallemant, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1098.
(2) M. H. Simonot-Grange, A. Cointot et J. Cruchaudet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1300.
(3) E. Galli et G. Gottardi, *Minerogr. petrogr. Acta*, 1966.
(4) M. H. Grange, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3277.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la constante diélectrique des mélanges eau-éthylène glycol.* Note (*) de MM. **Maurice Morénas** et **Gérard Douhéret**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des milieux hydroorganiques en général et des milieux hydroalcooliques en particulier ([1]) a permis de classer les groupements du cosolvant organique en deux types :

— les groupements à caractère hydrophile qui favorisent la solubilisation en formant des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau;

— les groupements à caractère hydrophobe qui s'opposent à la dissolution et ne forment aucune liaison avec les molécules d'eau.

Afin d'analyser ces influences, pour en déduire quelques renseignements structuraux, nous nous sommes intéressés aux mélanges eau-polyéthylène glycol et eau-étheroxydes de polyéthylène glycol pour lesquels les cosolvants organiques présentent simultanément, et à des degrés différents, ces deux catégories de groupements. Pour cela, nous avons pensé que les mesures de la permittivité statique, ε, de ces milieux, selon une méthode déjà décrite ([2]), sont susceptibles, entre autres, de fournir des données nouvelles. Toutefois, dans le but de vérifier la validité de notre technique, nous avons effectué un étalonnage au moyen de la mesure de ε des mélanges eau-éthylène glycol (eau-EG) dont les valeurs ([3]) sont, en général, rapportées dans la littérature [([4a]) à ([4c])].

Les mesures ont été effectuées à trois températures (15, 25 et 35°C) pour des teneurs en cosolvant organique identiques à celles retenues par Åkerlöf. L'EG utilisé est un produit « Prolabo » purifié par séchages et rectifications successifs, dont la pureté a été vérifiée par chromatographie analytique en phase vapeur.

TABLEAU I.

X_s %.	x_s.	ε (15°).	ε (25°).	ε (35°).	ε ([3]) (25°).
0.........	0	81,95	78,30	74,83	78,5
10.........	0,031	79,4	75,7	72,2	75,6
20.........	0,068	76,7	73,2	69,7	72,8
30.........	0,111	74,0	70,3	67,0	69,8
40.........	0,162	70,7	67,3	64,0	66,6
50.........	0,225	67,3	63,9	61,1	63,2
60.........	0,303	63,5	60,2	57,3	59,4
70.........	0,404	59,3	56,3	53,4	54,7
80.........	0,537	54,7	52,0	49,2	49,3
90.........	0,722	49,2	46,6	44,2	43,7
100.........	1	43,1	40,8	38,8	37,7

X_s : % en poids en EG;
x_s : fraction molaire en EG.

Nos résultats de mesures sont rassemblés dans le tableau I.

On constate, pour l'EG pur à 25°C, une différence importante entre les mesures d'Åkerlöf et les nôtres; cet écart, qui excède trois unités, ne saurait être expliqué par la différence existant entre les fréquences de mesure adoptées par Åkerlöf ($\nu = 2$ MHz) et nous-mêmes ($\nu = 1{,}8$ MHz), ce que justifie une étude des variations de ε_s avec la fréquence [5] qui indique une évolution peu sensible de la permittivité statique pour ν telle que $10^{-2} < \nu < 10^2$ MHz. D'autre part, nous avons noté dans la littérature un certains nombre de données contradictoires pour la constante diélectrique ε_s de l'EG pur; ces données sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II.

T (°C).	Nos valeurs.	Réf. (3).	Réf. (6).	Réf. (7).	Réf. (8).
15	43,1	–	46,7	–	42,5
20	–	38,7	–	38,7	41,4
25	40,8	37,7	–	–	40,3
30	–	36,8	–	–	39,3
35	38,8	35,9	–	–	38,3

Néanmoins, la comparaison entre les courbes $\varepsilon(25) = f(x_s)$ tracées d'après les valeurs [3] et d'après nos mesures, ne fait apparaître qu'un décalage progressif et régulier lorsque la teneur en EG augmente, sans que les allures générales de ces courbes présentent une quelconque différence fondamentale. Dans ces conditions, compte tenu des critères de pureté de nos produits ainsi que de la loi de variation de ε_s avec la température [8] nous utiliserons les valeurs de ε que nous avons obtenues, dans la suite de notre étude.

La permittivité statique, ε, étant fonction des propriétés électriques des molécules, l'apparition d'interactions entre les deux sortes de molécules du mélange doit se traduire par une variation de ε par rapport à la valeur de la permittivité correspondant à l'idéalité diélectrique. Dans notre précédente étude [2], nous avions considéré la fonction d'excès ε^E répondant à la relation

$$\varepsilon^E = \varepsilon - [(1 - x_s)\,\varepsilon_w + x_s \varepsilon_s]. \tag{1}$$

Toutefois, les remarques de Reynaud [9] nous ont conduits à comparer les valeurs obtenues à l'aide de cette première relation avec celles déduites de l'expression simplifiée de Decroocq [10] selon laquelle :

$$\varepsilon_{\text{id}} = Y_w \varepsilon_w + Y_s \varepsilon_s, \tag{2}$$

$$\varepsilon^E_{\text{id}} = \varepsilon - \varepsilon_{\text{id}}, \tag{3}$$

avec

(4) $$Y_i = \frac{V_i}{V}$$ [14],

ε_w, constante diélectrique de l'eau;
ε_s, constante diélectrique du cosolvant organique;
x_s, fraction molaire en cosolvant organique;
V_i, volume du constituant i;
V, volume du mélange après contraction.

Le tableau III rapporte nos résultats à 25°C.

TABLEAU III.

X_s(%).	x_s.	ε^E.	Y_s.	ε^E_{ld}.	X_s(%).	x_s.	ε^E.	Y_s.	ε^E_{ld}.
0.....	0	0	0	0	60.....	0,303	—6,74	0,574	3,41
10.....	0,031	—1,43	0,091	0,80	70.....	0,404	—6,87	0,677	3,37
20.....	0,068	—2,60	0,183	1,77	80.....	0,537	—6,18	0,782	3,02
30.....	0,111	—3,86	0,278	2,41	90.....	0,722	—4,62	0,889	1,65
40.....	0,162	—4,92	0,374	3,03	100.....	1	0	1	0
50.....	0,225	—5,97	0,473	3,33					

Ces données laissent apparaître :
— un minimum de ε^E pour $0{,}32 < x_s < 0{,}43$;
— un maximum de ε^E_{ld} pour $0{,}30 < x_s < 0{,}37$.

D'autre part, l'examen des fonctions d'excès relatives à la viscosité [11] et à la densité montre des écarts maximaux respectifs pour $0{,}25 < x_s < 0{,}35$ et $0{,}30 < x_s < 0{,}35$. Enfin, l'étude de la contraction de volume rapportée à une mole de mélange, $\Delta\overline{V}$ [12], bien que peu importante comparée à celle des mélanges hydroalcooliques, permet de noter :

$$\Delta\overline{V} \text{ maximal pour } 0{,}30 < x_s < 0{,}40.$$

L'ensemble de ces résultats, obtenus à 25°C, montre qu'il est raisonnable d'envisager une stabilisation maximale de la structure des mélanges eau-EG pour une composition en cosolvant organique proche de 0,35 en fraction molaire, ce qui correspond sensiblement à $[(CH_2OH)_2, 2H_2O]$.

L'étude à 15 et à 35°C ne fait apparaître aucune modification importante si ce n'est une variation de l'amplitude des phénomènes; les écarts relatifs à ε^E, ε^E_{ld} et $\Delta\overline{V}$ diminuent lorsque T passe de 288 à 308°K.

En conclusion, si une stabilisation maximale de la structure semble exister pour un certain rapport molaire du système eau-EG, la décroissance régulière de la viscosité [(11), (13)] paraît rejeter la présence d'une structure définie pour une composition particulière. L'étude des étheroxydes de glycol

doit nous permettre de préciser l'influence des groupements alcoyle hydrophobes sur cette stabilisation et sur la formation éventuelle d'une structure privilégiée.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) F. Franks et D. J. G. Ives, *Quart. Rev.*, 20, 1966, p. 1.
(2) G. Douhéret et M. Morénas, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 729.
(3) G. Åkerlöf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4125.
(4) (*a*) *Landolt-Börnstein Tabellen*, Springer Verlag, Berlin, 1959, Bd. II, Tl. 6, p. 678; (*b*) A. A. Maryott et E. A. Smith, *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids*, N. B. S., Circulaire 514, 10 août 1951; (*c*) A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddick et E. E. Toops Jr, *Organic Solvents*, 2e éd., Interscience, VII, 1955, p. 116.
(5) A. von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, Wiley, New York, 1954.
(6) (*a*) Y. L. Wang, *Z. Physik. Chem.*, B, 45, 1940, p. 323; (*b*) S. O. Morgan et H. H. Lowry, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1940, p. 1519.
(7) P. Walden, *Z. Physik. Chem.*, 54, 1906, p. 129 et 70, 1909, p. 569.
(8) V. V. Levin et T. L. Podlovchenko, *Zh. Strukt. Khim.*, 10, 1969, p. 749.
(9) R. Reynaud, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 489.
(10) D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.
(11) F. S. Jérôme, J. T. Tseng et L. T. Fan, *J. Chem. Eng. Data*, 13, 1968, p. 496.
(12) K. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33, 1960, p. 793.
(13) M. Ageno et C. Frontali, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 57, 1967, p. 856.
(14) Expression acceptable pour (2) en raison de la faible contraction de volume.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de la sulfuration du titane pulvérulent par les mélanges* H_2S/H_2. *Influence de la pression partielle de soufre.* Note (*) de MM. **Serge Toesca** et **Jean-Claude Colson**, présentée par M. Paul Laffitte.

La sulfuration du titane par le sulfure d'hydrogène conduit au-dessous de 700°C à $TiS_{0,89}$. Au-dessus de cette température l'apparition d'une pression partielle de soufre notable due à la dissociation du sulfure d'hydrogène modifie la nature des phases sulfurées obtenues. La phase stable est alors TiS_2. L'utilisation de mélanges H_2S/H_2 permet d'éviter ce phénomène et nous avons montré que l'utilisation de pressions partielles d'hydrogène importantes ne modifie ni la nature des mécanismes réactionnels ni la vitesse globale de la transformation.

La sulfuration du titane pulvérulent en présence de sulfure d'hydrogène pur s'effectue à des températures relativement élevées (T > 550°C) [1], c'est-à-dire en partie dans un domaine où la dissociation du sulfure d'hydrogène ne peut plus être considérée comme négligeable [2]. Nous avons donc été amenés à étudier pour cette réaction l'influence de la pression partielle de soufre sur les mécanismes et la cinétique, ainsi que les moyens susceptibles de la supprimer.

Le titane étudié de pureté 99,9 % est d'origine « Alfa Inorganics ». Son aire B. E. T. mesurée au krypton est de 0,05 $m^2.g^{-1}$. On peut admettre que statistiquement les grains possèdent une symétrie sphérique ($\varphi = 30\ \mu$).

L'appareillage utilisé est principalement la thermobalance à hélice de quartz équipée spécialement pour réaliser des mélanges homogènes H_2S/H_2. Nous avons étudié l'influence de la dissociation du sulfure d'hydrogène sur l'évolution du système dans des conditions où la pression partielle de soufre passe de 10^{-6} à 10^{-1} Torr, soit par augmentation de la température de réaction, soit par abaissement de la pression de sulfure d'hydrogène (737°C, $1 < P < 60$ Torr). Aux températures inférieures à 720°C dans le même domaine de pression de sulfure d'hydrogène la phase $TiS_{0,89}$ apparaît seule à tous les degrés d'avancement de la réaction. Au-delà de 720°C on forme conjointement $TiS_{0,89}$ et TiS_2.

L'apparition du disulfure est à attribuer uniquement à l'augmentation relative de la pression partielle de soufre par rapport à la pression totale du mélange gazeux; le phénomène devient bien visible pour $P_{S_2}/P > 5.10^{-2}$, ce qui correspond à $P_{H_2S} < 20$ Torr et T = 737°C.

Nous avons établi, d'autre part, avec un appareillage spécialement adapté [3] en sulfurant le même titane sous une pression de soufre seul comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} Torr, que la réaction à 735°C conduit bien alors au disulfure sans formation de la phase $TiS_{0,89}$ en cours de réaction.

Le fait de ne pas pouvoir identifier les phases intermédiaires susceptibles de se former en passant de $TiS_{0,89}$ à TiS_2 [4] doit sans doute être attribué à la faible étendue de leurs domaines de stabilité.

Le caractère complexe et imparfaitement connu du diagramme Ti/S ne nous a pas permis de préciser la raison du passage brutal de $TiS_{0,89}$ à TiS_2 dans un domaine étroit de pression partielle de soufre.

Pour mettre en évidence l'influence de celle-ci, nous avons étudié la variation de la constante de vitesse k_D en fonction de la pression de sulfure d'hydrogène. [k_D est la constante de vitesse du processus régulateur de la réaction de formation de $TiS_{0,89}$; il s'agit ici de la diffusion ionique dans la couche de sulfure compact ([1]).]

Aux températures inférieures à 720°C, $k_D = f(P_{H_2S})$ possède une allure classique, qui se traduit par la loi homographique déjà trouvée pour la

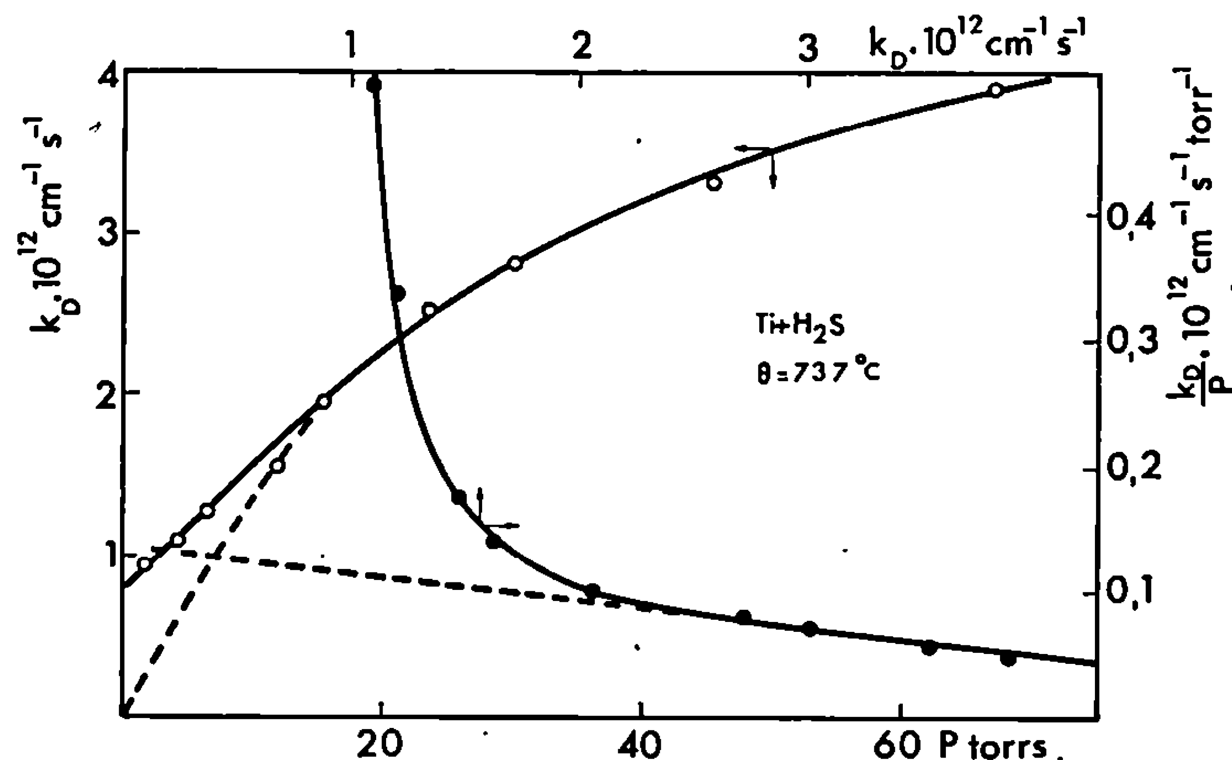


Fig. 1. — Sulfuration du titane. Loi de pression. Courbes $k_D/P_{H_2S} = f(k_D)$ et $k_D = f(P_{H_2S})$.

sulfuration d'autres métaux (Fe, Ni, Co) [([5]), ([6])]. En revanche, à 737°C on voit (*fig.* 1) que la courbe présente une allure anormale au-dessous de 20 Torr par rapport à la courbe théorique représentée en pointillés qui correspond à une extrapolation des résultats obtenus à basse température.

Au-dessus de 20 Torr, la loi de pression se transforme linéairement en représentant $k_D/P_{H_2S} = f(k_D)$, ce qui correspond à la loi de Langmuir alors qu'en dessous de cette pression la loi n'est plus suivie.

On constate, d'autre part, qu'au-dessus de 20 Torr les courbes de marche de réaction ne sont plus transformables par affinité parallèlement à l'axe du temps en celles obtenues à plus basse pression ([7]).

Ces résultats montrent que le changement de nature de la phase finale est provoqué par l'apparition d'une pression partielle de vapeur de soufre supérieure à 5.10^{-2} Torr. Ils nous ont conduits à utiliser au-dessus de 700°C, des mélanges définis H_2S/H_2 afin de déplacer l'équilibre de dissociation du sulfure d'hydrogène dans le sens de la recombinaison.

Nous avons, au préalable, établi qu'aux températures considérées et pour $10 < P_{H_2} < 150$ Torr la quantité d'hydrogène dissoute n'est pas

décelable par nos méthodes et que, d'autre part, il ne se forme pas d'hydrure.

Nous avons ensuite étudié la vitesse de sulfuration à différentes valeurs de la température et de la pression partielle de sulfure d'hydrogène. Les transformées $F(\alpha) = K(T, P)\,t$ obtenues à 655°C et 17 Torr, c'est-à-dire dans un domaine où la pression partielle de soufre n'intervient pas, avec $TiS_{0,89}$ comme seule phase formée et avec X variant de 0 à 5 sont toujours parfaitement linéaires (X = nombre de moles H_2/nombre de moles H_2S). Ces transformées s'interprètent dans tous les cas par l'intervention de la diffusion comme processus déterminant [1]. Les courbes $\alpha = f(t)$

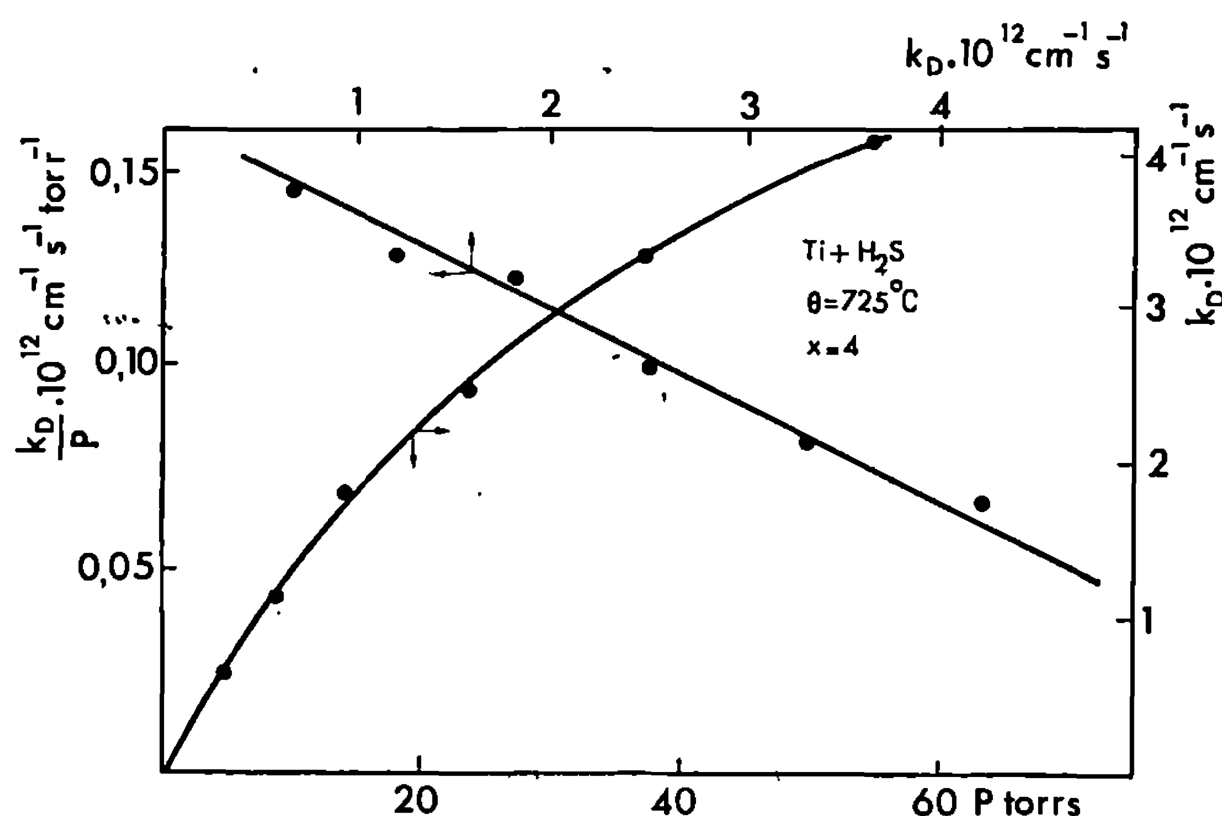


Fig. 2. — Sulfuration du titane par les mélanges H_2S/H_2. Loi de pression. Courbes $k_D = f(P_{H_2S})$ et $k_D/P_{H_2S} = f(k_D)$.

sont transformables l'une en l'autre par affinité. Les résultats sont donc en tout point identiques à ceux obtenus sous 17 Torr de P_{H_2S} seul.

La réaction de sulfuration du titane a donc pu être étudiée à haute température en utilisant des mélanges H_2S/H_2, P_{S_2} étant fixé à une valeur très faible et constante (3.10^{-3} Torr) avec X = 4 quelle que soit la pression de sulfure d'hydrogène.

Dans ces conditions, la phase formée est $TiS_{0,89}$ et les courbes $\alpha = f(t)$ sont paraboliques. L'énergie d'activation est toujours de 40 $\pm$ kcal.mole^{-1}; elle correspond toujours au même processus déterminant : la diffusion.

La loi de pression (*fig.* 2) présente à nouveau l'allure classique. L'anomalie constatée avec le sulfure d'hydrogène seul (*fig.* 1) ne subsiste pas.

En conclusion, la dissociation du sulfure d'hydrogène qui s'accompagne de l'établissement d'une pression partielle de soufre modifie la nature de la phase sulfurée obtenue. L'utilisation du mélange H_2S/H_2 permet l'étude de la réaction envisagée à des températures supérieures à 700°C et l'on peut alors négliger l'influence de la pression partielle d'hydrogène sur la cinétique.

Les résultats obtenus sont en tout point analogues à ceux trouvés à basse température sous une pression de sulfure d'hydrogène; nous avons montré que la vitesse du processus déterminant la diffusion ionique est uniquement fonction de la pression partielle de sulfure d'hydrogène.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) S. TOESCA, J. C. COLSON et P. BARRET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 266.
(2) G. N. LEWIS, M. RANDALL et P. REDLICH, *Thermodynamik und die frei-energic chemischer substanzen*, Wien, 1927, p. 503.
(3) M. LAMBERTIN, J. C. COLSON et D. DELAFOSSE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 974.
(4) Y. JEANNIN, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 57.
(5) J. C. COLSON, D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 146.
(6) C. MATHIRON, J. C. COLSON et P. BARRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 427.
(7) P. BARRET, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 944.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

THERMOCHIMIE. — *Détermination de l'énergie de dissociation de la molécule* AgGa. Note (*) de MM. **Max Carbonel** et **Marc Laffitte**, transmise par M. Albert Tian.

Par spectrométrie de masse associée à une cellule de Knudsen, nous avons déterminé l'énergie de dissociation de la molécule AgGa dont la valeur moyenne proposée est

$$D_0^0(\text{AgGa}) = (41,9 \pm 3)\ \text{kcal.mol}^{-1}.$$

Au cours de l'étude par spectrométrie de masse des activités des alliages d'argent et de gallium, nous avons pu déterminer l'énergie de dissociation de la molécule AgGa.

La méthode utilisée est amplement décrite dans la littérature [(1), (2)]; nous avons couplé une cellule de Knudsen avec un spectromètre de masse « CSF » type 305 que nous avons profondément modifié. La cellule est chauffée à l'aide de deux filaments en tungstène, soit par rayonnement jusqu'à la température de 1500°K, soit par bombardement électronique au-dessus; afin de diminuer le gradient de température de la cellule, les alimentations des filaments sont indépendantes. La cellule utilisée est en graphite de qualité nucléaire, le trou d'effusion a un diamètre de 0,5 mm sur épaisseur identique, les quantités d'échantillon (200 mg environ) et la forme de la cellule sont telles que le rapport de la surface d'évaporation sur la surface du trou d'effusion est supérieur à 100. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine, platine rhodié à 13 %, placé dans une gaine en alumine à la base de la cellule; le thermocouple ainsi monté est étalonné en suivant les variations de l'intensité ionique de l'argent pur, dans le domaine de la température de fusion de ce dernier, en fonction de la température qui est inscrite sur un enregistreur potentiométrique « MECI » type S 13-6 U 4, ce qui nous permet, en cours de manipulation, de vérifier la stabilité du chauffage ($\pm$ 2°).

L'échantillon utilisé au cours de cette étude a la composition $AgGa_{0,3}$ pour laquelle les intensités ioniques des espèces mineures $I^+_{Ag_2}$ et I^+_{AgGa} de la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide de l'alliage dans la cellule de Knudsen, sont les plus aisées à mesurer; les quantités d'impuretés contenues dans les métaux sont inférieures à 10^{-5} % pour l'argent et 10^{-6} % pour le gallium qui nous a été fourni par M. Pierre de la Bretèque.

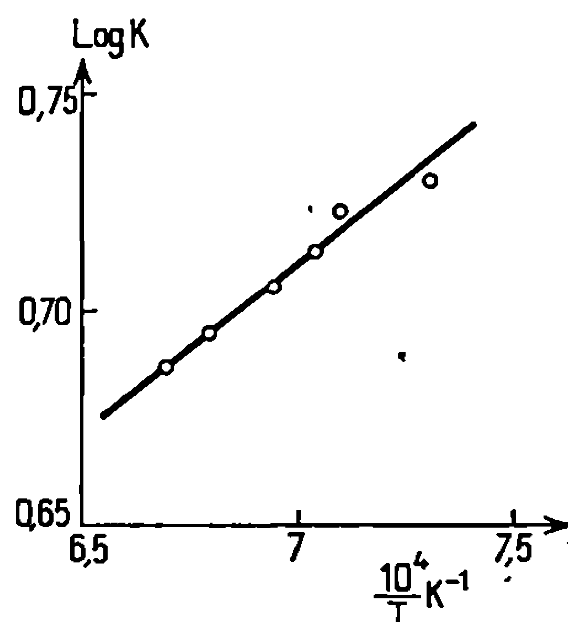
L'alliage est préparé *in situ* en chauffant la cellule à 1000°K environ pendant 2 h, au cours de la période d'étuvage du spectromètre de masse. Nous travaillons avec un vide de 10^{-4} Pa dans l'enceinte source et de 2.10^{-5} Pa dans le tube d'analyse et le multiplicateur d'électrons; l'énergie des électrons de bombardement est 20 eV, la tension d'accélération des ions 3 kV.

Les mesures sont basées sur l'étude de l'équilibre,



$$Ag_2(g) + Ga(g) \rightleftharpoons AgGa(g) + Ag(g)$$

combiné avec l'énergie de dissociation de la molécule Ag_2 mesurée par J. Drowart [3]. Pour obtenir la constante K_p de l'équilibre, il suffit de déterminer le rapport des intensités ioniques des espèces en présence : on peut, en effet, s'attendre à ce que les facteurs instrumentaux, les surfaces efficaces d'ionisation et les gains du multiplicateur d'électrons



secondaires se compensent mutuellement. L'enthalpie de cette réaction est calculée de deux manières différentes.

A partir de la troisième loi :

$$\Delta H_0^0 = -RT \operatorname{Log} K_p - T\Delta\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right),$$

$\Delta[(G_T^0 - H_0^0)/T]$ est la variation de l'enthalpie libre réduite de la réaction. Ce terme est connu [4] pour les espèces de l'argent et du gallium; il doit être estimé pour les molécules AgGa et Ag_2; pour ce faire, nous avons utilisé les fréquences de vibrations dans l'état fondamental ω et les distances interatomiques r suivantes :

$$\omega_{AgGa} = 184,7\ cm^{-1}\ ({}^5), \qquad r_{AgGa} = 2,54\ Å,$$
$$\omega_{Ag_2} = 192,4\ cm^{-1}\ [({}^6), ({}^7)], \qquad r_{Ag_2} = 2,68\ Å\ ({}^8),$$

la valeur de r_{AgGa} a été estimée à partir des paramètres suivants :

$r_{AgAl} = 2,47$ Å [9],
$r_{AuAl} = 2,34$ Å [9],
$r_{AuGa} = 2,41$ Å [calculé en utilisant la règle de Badger [10]].

Le tableau donne les valeurs obtenues par cette méthode. On en déduit pour l'énergie de dissociation de la molécule AgGa la valeur moyenne :

$$\bar{D}_0^0 = (41,9 \pm 3)\ kcal.mol^{-1}.$$

A partir de la deuxième loi, on écrit la relation de Van t'Hoff :

$$\frac{d \operatorname{Log} K_p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_T^0}{R}$$

si l'on suppose que ΔH_T^0 a une variation linéaire dans un petit domaine de température, la pente de la droite $\text{Log}\,K_p = f(1/T)$ nous conduit à la valeur de $\Delta H_T^0 \doteq -3{,}6$ kcal.mol^{-1}. Pour ramener cette valeur à la température de référence 0°K, il faut estimer les capacités calorifiques des molécules AgGa et Ag_2 (11). Celles de l'argent et du gallium sont données dans la littérature (4). Nous en déduisons $\Delta H_0^0 \doteq -2{,}5$ kcal.mol^{-1}. En combinant ce résultat avec l'énergie de dissociation de la molécule Ag_2,

$$D_0^0(Ag_2) = (37{,}5 \pm 2{,}3)\ \text{kcal.mol}^{-1},$$

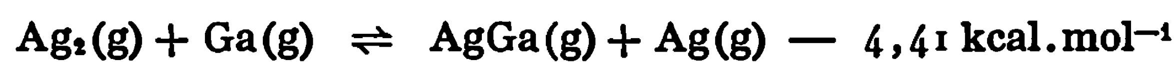
nous obtenons

$$D_0^0(AgGa) = (40 \pm 3{,}5)\ \text{kcal.mol}^{-1}.$$

Nous voyons que les résultats obtenus par la deuxième et par la troisième loi sont en bon accord.

TABLEAU.

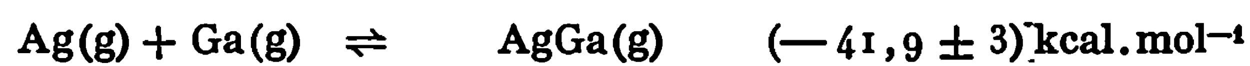
T (°K).	$10^4/T$ (°K^{-1}).	Log K.	$-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$ (cal.°K^{-1}).	$-\Delta H_0^0$ (kcal.°K^{-1}).	$-\overline{\Delta H_0^0}$ (kcal.°K^{-1}).
1370...	7,30	0,730	0,13	4,39	
1410...	7,09	0,723	0,10	4,52	
1421...	7,03	0,713	0,10	4,49	4,41
1440...	6,94	0,705	0,09	4,51	
1472...	6,79	0,694	0,07	4,57	
1493...	6,69	0,687	0,06	4,60	



$$Ag_2(g) + Ga(g) \rightleftharpoons AgGa(g) + Ag(g) \quad -4{,}41\ \text{kcal.mol}^{-1}$$



$$2\,Ag(g) \rightleftharpoons Ag_2(g) \quad -37{,}5\ \text{kcal.mol}^{-1}$$



$$Ag(g) + Ga(g) \rightleftharpoons AgGa(g) \quad (-41{,}9 \pm 3)\ \text{kcal.mol}^{-1}$$

(*) Séance du 20 avril 1970.

(1) W. A. CHUPKA et M. G. INGHRAM, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 100.

(2) M. G. INGHRAM et J. DROWART, *In High Temperature Technology*, Mc Graw-Hill Book Co., Inc., New York, 1960.

(3) J. DROWART, *Thèse*, U. L. B., Bruxelles, 1957.

(4) D. R. STULL et G. C. SINKE, *Thermodynamic properties of elements. Advances in chemistry*, série n° 18, American Chemical Society, 1956.

(5) M. BIRON, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 1097.

(6) J. RUAMPS, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1200.

(7) B. KEMAN et S. LINDKVIST, *Ark. Fysik*, 9, 1955, p. 385.

(8) W. HUME-ROTHERY, *The Structure of Metals and Alloys*, The institute of Metals, London, 1950, p. 47.

(9) C. J. CHETHAM BAROW, *Adv. High Temp. Chem.*, 1, 1967, p. 7.

(10) R. M. BADGER, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 128; 3, 1935, p. 710.

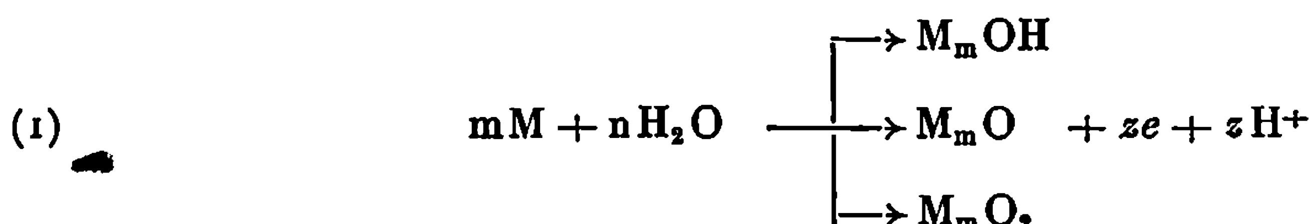
(11) *Molecular Specira and Molecular Structure*, II, Infrared and D. Van Nostrand Company, Inc.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, 13-*Marseille*, 3e,
Bouches-du-Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude du mécanisme de l'oxydation anodique du platine et de l'or.* Note (*) de Mme **Éliane Momot**, MM. **Maurice Bonnemay** et **Guy Bronoël**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est généralement admis que l'oxydation anodique de métaux tels que le platine implique seulement un acte de transfert électronique simple. Dans ces conditions à partir d'une équation du type

(1)



$$mM + nH_2O \longrightarrow \begin{cases} M_mOH \\ M_mO \\ M_mO_2 \end{cases} + ze + zH^+$$

il est possible d'expliciter la fonction $I = f(t)$ traduisant la réponse du système à une impulsion potentiostatique en écrivant

$$I = K_0 (c_0 - c_{ox}) \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \tag{2}$$

et

$$\frac{dc_{ox}}{dt} = \frac{I}{zF}, \tag{3}$$

où c_0 est le nombre de sites de platine libres au temps $t = 0$, c_{ox} est le nombre de sites oxydés, K_0 est une constante contenant entre autres les énergies d'activation; α, z, F, η ont leur signification habituelle.

On obtient en définitive :

$$I = K_0 c_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \exp - \left[\left(\frac{K_0}{zF}\right) \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)\right] t. \tag{4}$$

L'analyse des données expérimentales montre que la fonction $\mathrm{Log}\, I = f(t)$ ne présente une partie linéaire que dans un domaine de temps relativement restreint, et que, compte tenu de la précision des mesures, on ne peut rendre compte, d'une manière rigoureuse, de l'expérience à l'aide de la formule (4).

De plus, en ce qui concerne la dépendance de l'intensité avec la surtension, on constate bien, comme prévu, que la valeur de l'ordonnée à l'origine de la fonction $I = f(t)$ retracée sous une forme semi-logarithmique, est proportionnelle à $\exp(\alpha z F \eta/RT)$, mais en revanche, contrairement aux prévisions, que la pente de cette même fonction est indépendante de la surtension. Ces remarques nous ont donc conduits à reconsidérer le mécanisme de la réaction d'électrode et à envisager l'intervention d'autres processus que le seul transfert. Dans des travaux relativement récents, concernant le platine, il a été discuté de la nature de la liaison existant entre le métal et l'oxygène. Plusieurs auteurs [(1) à (4)] ont suggéré que, dans un domaine de potentiel

plus cathodique que celui de son évolution, l'oxygène pouvait être fixé par une faible liaison, la couche superficielle devant alors être considérée comme de l'oxygène adsorbé plutôt que constituée d'un oxyde. On peut alors supposer qu'il existe des interactions répulsives ou attractives dans la couche d'oxygène adsorbé. L'équation (2) doit alors s'écrire

$$I = K_0 (c_0 - c_{ox}) \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \exp - \left[\left(\frac{m}{RT}\right) c_{ox}\right]. \tag{5}$$

Le terme $\exp - [(m/RT)\, c_{ox}]$ est spécifique des effets d'interaction.

Pour des recouvrements en c_{ox} petits devant c_0, la relation (5) devient

$$I = K_0 c_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \exp - \left[\left(\frac{m}{RT}\right) c_{ox}\right]. \tag{6}$$

En tenant compte de (3) et (6), on obtient

$$I_t = \frac{1}{\dfrac{1}{K_0 c_0 \exp\left(\dfrac{\alpha z F \eta}{RT}\right)} + \left(\dfrac{m}{RT}\dfrac{t}{zF}\right)}. \tag{7}$$

Il est alors remarquable de constater que cette équation rend compte d'une façon très satisfaisante de la variation de l'intensité avec le temps, constatée expérimentalement.

Malheureusement, on constate que le paramètre m dépend de la surtension suivant une loi du type

$$m = \frac{m'}{\exp\left(\dfrac{\alpha z F \eta}{RT}\right)}. \tag{8}$$

Or, dans l'hypothèse de phénomènes d'interaction, rien ne justifie, *a priori*, une telle dépendance du coefficient d'interaction avec la surtension. Il nous a donc semblé raisonnable de vérifier si l'intervention d'un autre processus couplé au transfert pouvait amener à des prévisions plus conformes à l'expérience.

Très récemment, Schultze [5] par une méthode d'échange isotopique a mis en évidence une étape préalable d'adsorption de l'eau sur les sites de platine. On peut donc supposer que le transfert électronique ne peut avoir lieu que pour les sites préalablement recouverts par un dipôle H_2O. A tout moment, les dipôles H_2O présents dans la double couche peuvent s'associer d'une façon plus forte avec les sites métalliques suivant une loi cinétique du type

$$\frac{d\theta}{dt} = \overrightarrow{K}(1-\theta) - \overleftarrow{K}\theta, \tag{9}$$

où θ représente le degré de recouvrement en H_2O, fortement lié.

En présence de la réaction anodique, on peut écrire

$$\frac{d\theta}{dt} = \overrightarrow{K}(1-\theta) - \overleftarrow{K}\theta - \frac{I}{zF} \tag{10}$$

et

$$I = K_0 \theta (c_0 - c_{ox}) \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right). \tag{11}$$

En se plaçant dans un domaine où $c_{ox} \ll c_0$, on obtient

$$I = K_0 \theta c_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right). \tag{12}$$

En remplaçant I dans (10) par son expression donnée par (12), on a

$$\frac{d\theta}{dt} = \overrightarrow{K}(1-\theta) - \overleftarrow{K}\theta - \frac{K_0}{zF}\theta c_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right), \tag{13}$$

ce qui conduit à

$$\theta = \exp - \left[\left[\overrightarrow{K} + \overleftarrow{K} + \frac{K_0 c_0}{zF}\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)\right] t\right] + \frac{\overrightarrow{K}}{\overrightarrow{K} + \overleftarrow{K} + \frac{K_0 c_0}{zF}\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)}. \tag{14}$$

Compte tenu des valeurs probables que peuvent prendre les constantes $\overrightarrow{K}$, $\overleftarrow{K}$ et $K_0 c_0/zF$, θ peut être exprimé par le premier terme de (14), le deuxième étant négligeable devant ce dernier. Par ailleurs il est aisé de montrer que le terme exponentiel est, avec une bonne approximation, linéarisable, ce qui donne en définitive :

$$\theta = \frac{1}{1 + \left[\overrightarrow{K} + \overleftarrow{K} + \frac{K_0 c_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)}{zF}\right] t}. \tag{15}$$

En remplaçant θ dans l'expression (12) par son expression donnée par (15), on a

$$I = \frac{1}{\frac{1}{K_0 c_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)} + \left(\frac{\overrightarrow{K} + \overleftarrow{K}}{K_0 c_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)} + \frac{1}{zF}\right) t}. \tag{16}$$

Lorsque les énergies d'activation relatives à l'adsorption sont plus faibles que celles spécifiques du transfert électronique, ce qui est vraisemblable dans ce type de réaction, on a

$$\frac{\overrightarrow{K} + \overleftarrow{K}}{K_0 c_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)} \gg \frac{1}{zF}, \tag{17}$$

d'où

(18)
$$I = \frac{1}{\dfrac{1}{K_0 c_0 \exp\left(\dfrac{\alpha z F \eta}{RT}\right)} + \dfrac{\vec{K} + \overleftarrow{K}}{K_0 c_0 \exp\left(\dfrac{\alpha z F \eta}{RT}\right)} t}.$$

Cette expression est alors absolument conforme aux constatations expérimentales qui ont pu être faites sur les systèmes Pt-H_2SO_4, N et N/100 et Au-H_2SO_4, N/100, soumis à des impulsions potentiostatiques anodiques, la température des essais étant de 25, 80 et 90°C.

A partir de ces expériences, il est possible de déterminer les constantes caractéristiques de l'étape d'adsorption et de celle de transfert. Ces données, qui sont publiées par ailleurs, conduisent à un ordre de grandeur convenable pour ces différentes constantes.

Pour conclure, il semble bien que l'analyse de réactions apparemment simples telle que l'oxydation du platine ou de l'or nécessite la prise en considération de phénomènes associés au transfert électronique, phénomènes liés vraisemblablement à une modification de la liaison H_2O-métal dans la double couche.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) H. A. Laitinen et C. G. Enke, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 773.
(2) T. Biegler et R. Woods, *Electroanalytical Chemistry*, 20, 1969, p. 73.
(3) S. Shuldiner, T. B. Warner et B. J. Piersma, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 343.
(4) K. H. Pool, *Thèse*, Washington, 1965.
(5) J. W. Schultze, *Bunsen Gesellsch. Phys. Chemi. Dtsch.*, 73, 1969, p. 483.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristidc-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.)

RADIOCHIMIE. — *Étude polarographique des radioisotopes :* ^{155}Eu, ^{169}Yb, ^{153}Gd, ^{241}Am, ^{244}Cm *et* ^{252}Cf. Note (*) de M. **François David** (1), présentée par M. Georges Champetier.

La méthode de « polarographie radiochimique » a été appliquée en milieu perchlorique pH 1-6 à quelques éléments 4 *f* et 5 *f* : Eu, Gd, Yb, Am, Cm et Cf. Les polarogrammes présentent deux vagues. La première résulte de la réaction $M^{2+} \rightarrow M^0$. La deuxième vague observée pourrait correspondre à la réaction $M^{3+} \rightarrow M^0$.

La « polarographie radiochimique » est une méthode polarographique proposée et appliquée pour la première fois par Love (2) en 1958; elle consiste à opérer sur des isotopes radioactifs et à substituer la mesure de la radioactivité des gouttes de mercure à celle de l'intensité du courant

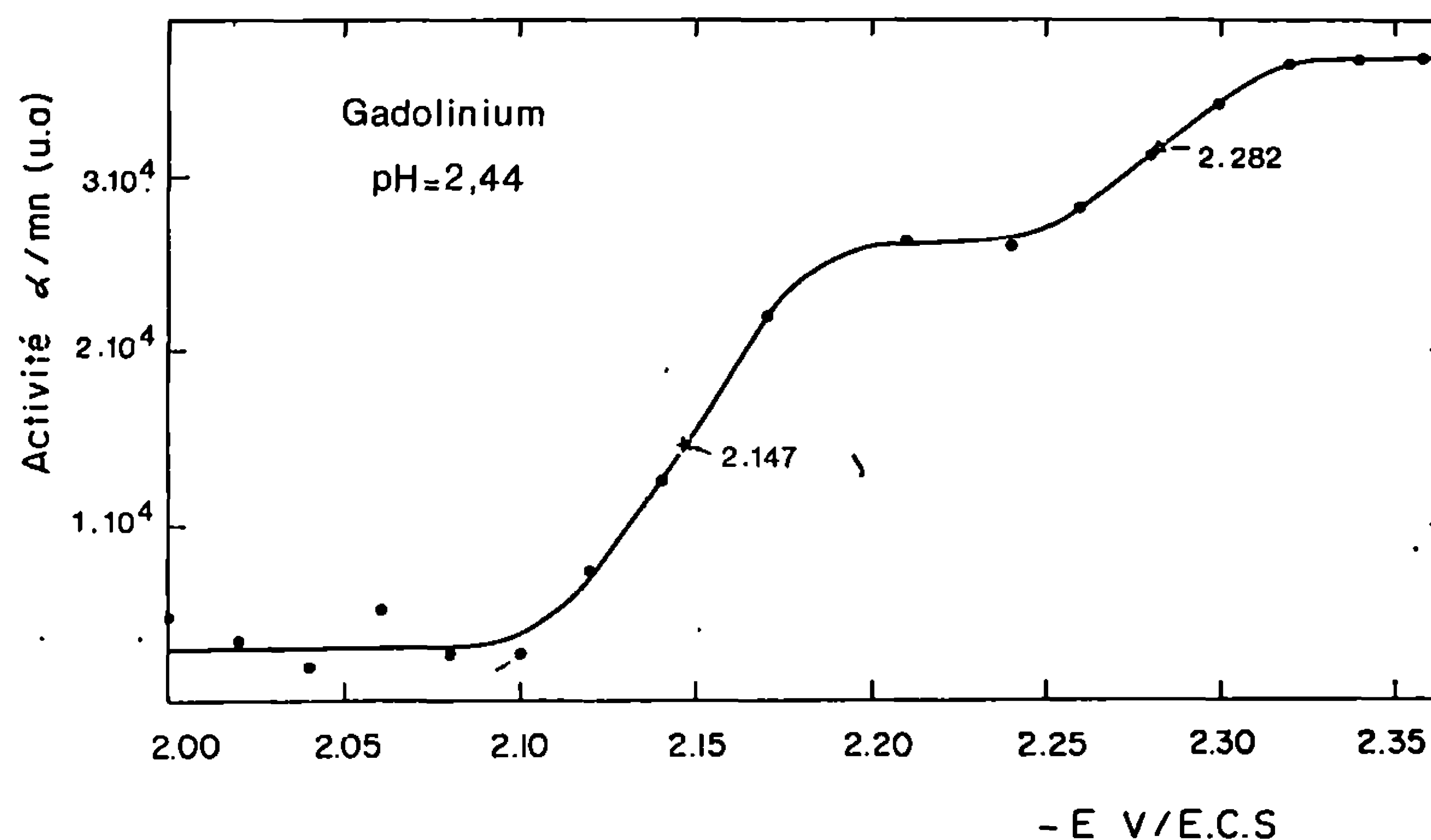


Fig. 1. — Polarogramme du gadolinium, milieu perchlorique, pH 2,44.

de diffusion pour différentes valeurs du potentiel appliqué à la cathode. On peut ainsi obtenir des polarogrammes pour les éléments à l'échelle des indicateurs, alors que la polarographie classique n'est possible que pour un domaine de concentration de 10^{-3} à 10^{-7} M.

Il nous a paru particulièrement intéressant d'étudier quelques éléments 4 *f* et 5 *f* par « polarographie radiochimique » en vue de poursuivre la comparaison de leurs propriétés oxydoréductrices que nous avons entreprise [(3), (4)]. En effet, compte tenu des quantités d'éléments disponibles, il n'est pas possible d'envisager une étude polarographique classique pour l'ensemble des éléments 5 *f*. De plus, la technique choisie élargit le champ d'application de la polarographie en permettant des études en milieu plus acide (pH 1-3) et à des potentiels plus négatifs ($E < -2,3$ V).

Nous exposerons brièvement les premiers résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec les trois terres rares : ^{155}Eu, ^{153}Gd et ^{169}Yb ainsi que ceux relatifs à ^{241}Am, ^{244}Cm et ^{252}Cf.

Résultats expérimentaux. — I. ^{155}Eu, ^{153}Gd *et* ^{169}Yb. — Le comportement des terres rares a été étudié en solutions $LiClO_4$ 0,10 M dont le pH était ajusté par addition d'acide perchlorique. On a utilisé le rouge de méthyle ou la gélatine comme suppresseur de maximums.

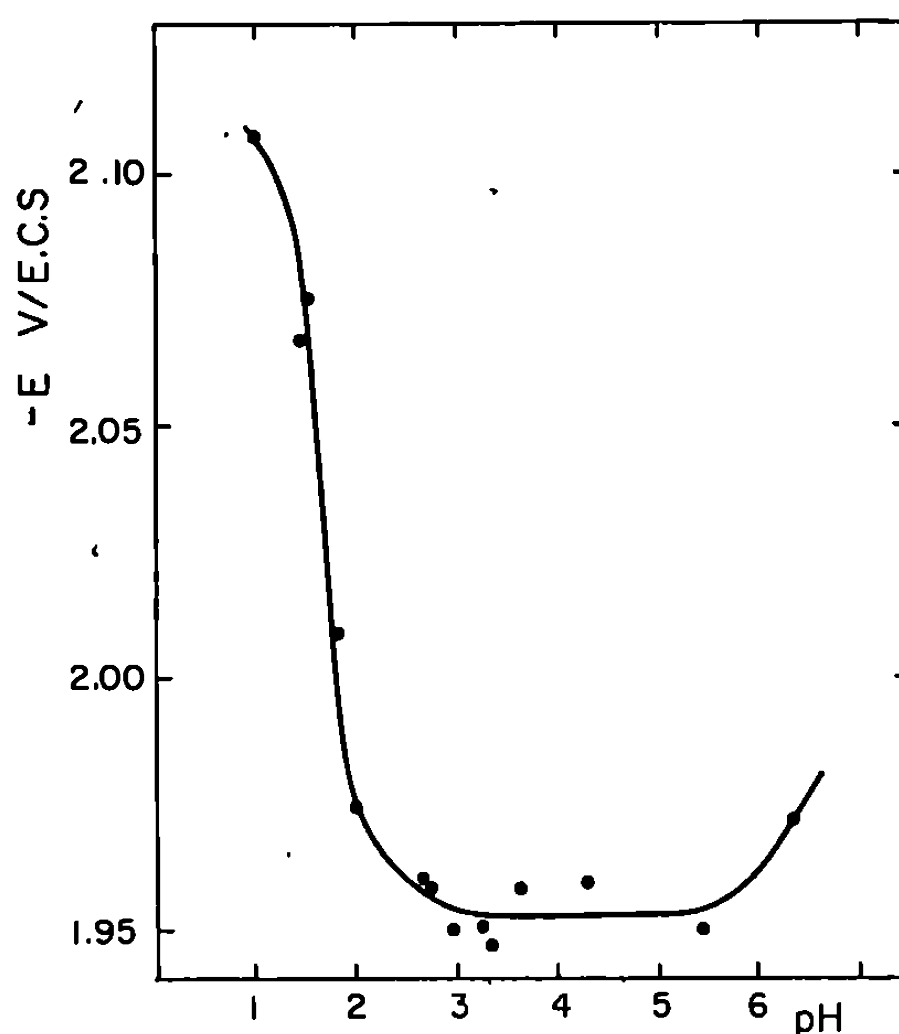


Fig. 2. — Évolution avec le pH du milieu perchlorique du potentiel correspondant à la première vague de l'europium ($M^{2+} \rightarrow M^0$).

Les polarogrammes correspondant à l'europium, au gadolinium et à l'ytterbium comportent deux vagues pour des pH inférieurs à 3-4 (*fig.* 1).

L'examen des premières vagues conduit pour les trois éléments considérés à un nombre *n* d'électrons échangés lors de la réduction cathodique égal 2. Ceci est en accord avec les conclusions auxquelles nous a conduit une étude antérieure [(3), (4)].

Le nombre *n* déduit de la seconde vague n'est pas entier, ce qui traduit l'irréversibilité du processus cathodique concerné.

Enfin si l'on considère l'évolution du potentiel $E_{1/2}$ caractéristique de la première vague, avec le pH de la solution (pH de 1 à 6), on remarque pour les trois éléments considérés une variation analogue à celle indiquée sur la figure 2 pour l'europium.

Les valeurs maximales de $E_{1/2}$ sont de $-$ 1,953 $\pm$ 0,006 V pour l'europium dans le domaine de pH compris entre 3 et 5,5 de $-$ 2,026 $\pm$ 0,006 V pour le gadolinium ($4 \leq pH \leq 5,5$) et de $-$ 2,055 $\pm$ 0,006 V pour l'ytter-

-bium ($2 \leqq pH \leqq 3,5$). Ces valeurs de $E_{1/2}$ pour le processus $M^{2+} \rightarrow M^0$ (Hg) sont en bon accord avec celles rapportées précédemment [(5), (6), (7)].

Aux pH supérieurs à 5,5 pour Eu et Gd et 3,5 pour Yb, les potentiels $E_{1/2}$ deviennent plus négatifs, ce qui peut être la conséquence de l'hydrolyse des ions M^{3+}, laquelle a fait l'objet d'une étude récente (8). Enfin la partie de la courbe correspondant à des pH inférieurs à 3-4 pourrait éventuellement s'interpréter par une réaction d'oxydation des ions M^{2+} par les ions H^+; des expériences complémentaires sont en cours pour tenter de vérifier cette hypothèse.

Les valeurs de $E_{1/2}$ relevées sur la deuxième vague observée pour des pH compris entre 1 et 3 semblent indépendantes de l'acidité.

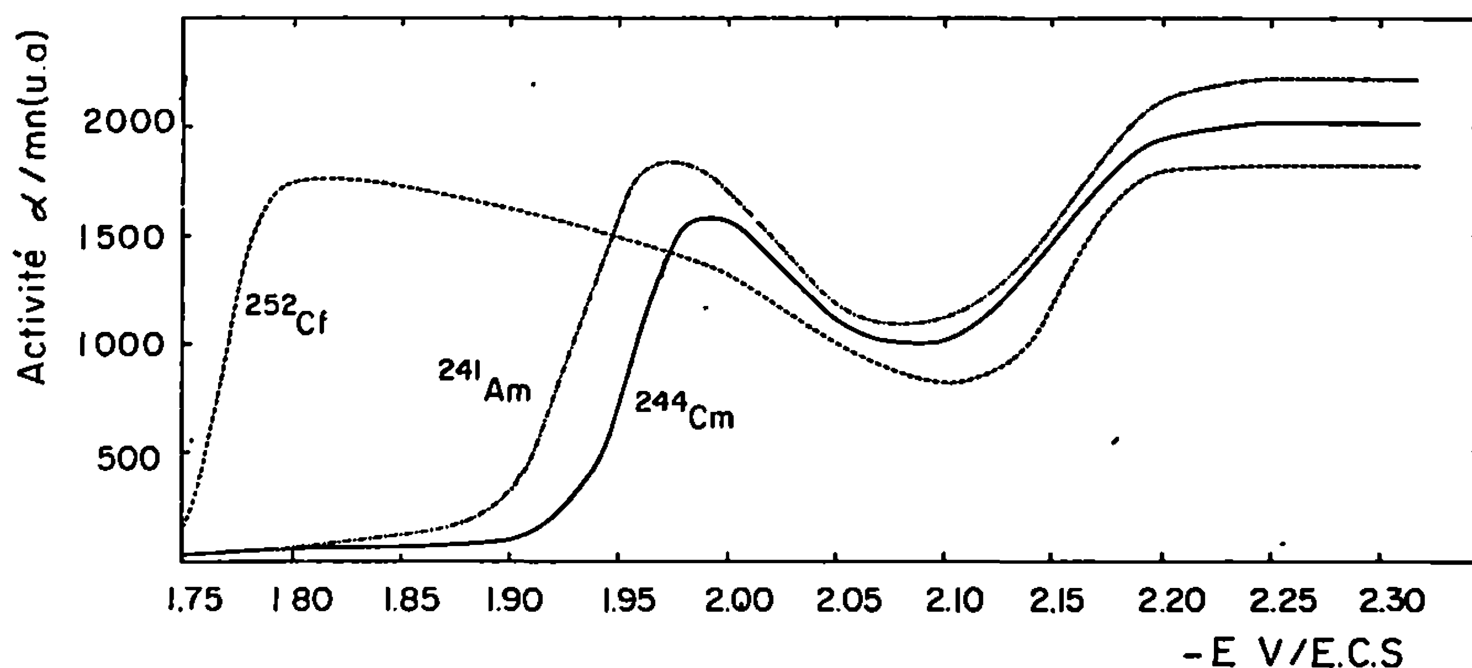


Fig. 3. — Polarogramme de ^{241}Am, ^{244}Cm et ^{252}Cf, milieu perchlorique, pH 2,06.

On obtient — 2,11 V pour l'europium, — 2,165 V pour l'ytterbium et — 2,29 V pour le gadolinium.

Dans l'état actuel de nos recherches, il semble possible d'attribuer cette dernière vague au processus :



$$M^{3+} + 3e^- + Hg \rightleftharpoons M^0(Hg).$$

II. ^{241}Am, ^{244}Cm *et* ^{252}Cf. — Les premiers résultats obtenus montrent que ces trois éléments $5f$, étudiés dans les mêmes conditions que les terres rares, conduisent à une première vague pour laquelle $n = 2$. Elle traduit donc la réaction :



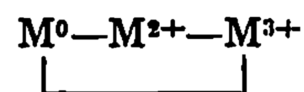
$$M^{2+} + 2e^+ + Hg \rightleftharpoons M^0(Hg).$$

D'après les courbes de la figure 3, les valeurs à pH 2,06 de $E_{1/2}$ sont respectivement de — 1,77 ± 0,01 V, — 1,93 ± 0,01 V et — 1,954 ± 0,01 V pour le californium, l'américium et le curium. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus à pH 2,65. Ces expériences confirment le compor-

tement particulier du californium relativement à celui de l'américium et du curium, ce qui confirme les travaux antérieurs [(3), (9), (10), (11)].

Bien que les meilleures conditions de suppression des maximums n'aient pas été définies, il semble néanmoins qu'une deuxième vague apparaisse pour les trois éléments vers — 2,15 V.

Nous poursuivons ces expériences que nous étendons à d'autres éléments 4 *f* et 5 *f*. Nous espérons ainsi pouvoir comparer les potentiels correspondant aux couples :



(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de M. Pierre Rogelet.

(2) D. L. LOVE, *Anal. Chim. Acta*, 18, 1958, p. 73.

(3) F. DAVID, G. BOUISSIÈRES et coll., *Radiochemical Conference*, Bratislava, septembre 1966.

(4) F. DAVID, *Rev. Chim. minér.*, 7, 1970, p. 1.

(5) S. MISUMI et Y. IDE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 1159.

(6) A. PURUSHOTTAM et S. V. RAGHAVA RAO, *Anal. Chem. Acta*, 12, 1955, p. 589.

(7) G. B. BARTON et J. D. KURBATOV, *J. Phys. Colloid Chem.*, 53, 1949, p. 683.

(8) B. DÉSIRÉ, *Thèse 3e cycle*, Orsay, 1970.

(9) G. BOUISSIÈRES et Y. LEGOUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 386.

(10) J. MALY, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3, 1967, p. 373.

(11) F. DAVID et G. BOUISSIÈRES, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4, 1968, p. 153.

(*Division de Radiochimie*
de l'Institut de Physique nucléaire,
Faculté des Sciences d'Orsay,
Bât. 100,
91-*Orsay, Essonne.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude de la diffusion du fer dans un alliage nickel-cobalt de composition équiatomique* 50-50 %. Note (*) de MM. **Pierre Guiraldenq** et **Pierre Poyet**, présentée par M. Jacques Pomey.

La diffusion dans les métaux de transition appartenant au groupe du fer (Fe, Ni, Co) a été étudiée à la fois par la méthode des couples de diffusion et par la méthode du dépôt mince radioactif. Toutefois, cette dernière technique se prête mieux que la première à l'étude de l'interaction de l'élément marqué avec les défauts du réseau et il est intéressant dans ce cas de pouvoir comparer l'énergie d'activation du soluté choisi (hétérodiffusion à dilution infinie) à celle qui correspond à l'élément de base (autodiffusion [(1), (2)].

C'est dans cet esprit qu'il nous a paru utile de compléter ces données relatives au système ternaire Fe-Co-Ni en étudiant le cas précis d'un alliage équiatomique Ni-Co (50-50 % at.) dans lequel nous avons fait diffuser du ^{59}Fe. Ces résultats ont été ensuite comparés à ceux que l'on connaît actuellement pour l'autodiffusion et pour l'hétérodiffusion dans d'autres alliages binaires équiatomiques, tels que Fe-Ni, Fe-Co.

1. Techniques expérimentales. — L'alliage Ni-Co (50-50 % at.) a été élaboré à l'air dans un four H. F. sous la forme d'un lingot de 15 kg, homogénéisé ensuite par forgeage et laminage à chaud. Son analyse est la suivante :

C	0,002 %	Ni	50 %
Mn	0,007 »	Co	49,1 »
Si	0,016 »		

Les échantillons, usinés sous la forme de cylindres de 8 mm de diamètre, ont subi initialement un traitement thermique de 24 h à 1250°C pour favoriser le grossissement des grains. Leur surface est ensuite recouverte d'un mince dépôt électrolytique de ^{59}Fe. Pour le traitement de diffusion, chaque échantillon est scellé ensuite sous argon dans une ampoule de quartz.

Nous avons étudié un domaine de température compris entre 1000 et 1250°C et, pour obtenir une pénétration suffisante du radioélément dans le métal de base (> à 80-100 μ), nous avons fixé des temps de traitement qui s'échelonnent entre 15 h et 5 jours suivant les températures. Les coefficients de diffusion en volume D_v ont été mesurés par la méthode de Gruzin généralisée, décrite antérieurement [(3), (4), (5)].

2. Résultats. — Les valeurs des coefficients de diffusion en volume du fer dans l'alliage Ni-Co (50-50 % at.) sont rassemblées dans le tableau I ci-joint :

Tableau I.

T (°C).	$\frac{1}{T}$ (°K^{-1}).	Temps de diffusion (s).	D_v (cm^2.s^{-1}).
1250...........	6,56.10^{-4}	5,4 .10^4	1,35.10^{-9}
1200...........	6,80 »	5,4 »	6,90.10^{-10}
1150...........	7,02 »	1,72.10^5	2,20 »
1100...........	7,28 »	1,72 »	1,17 »
1050...........	7,56 »	4,32.10^5	2,80.10^{-11}
1000...........	7,85 »	4,32 »	1,15.10^{-11}

A partir de ces données, la représentation graphique de la fonction $D_v = f(1/T)$, figure ci-jointe, permet de calculer l'énergie d'activation Q_v et le facteur de fréquence D_{0v} par la relation d'Ahrrénius : $D_v = D_{0v} \exp(-Q_v/RT)$.

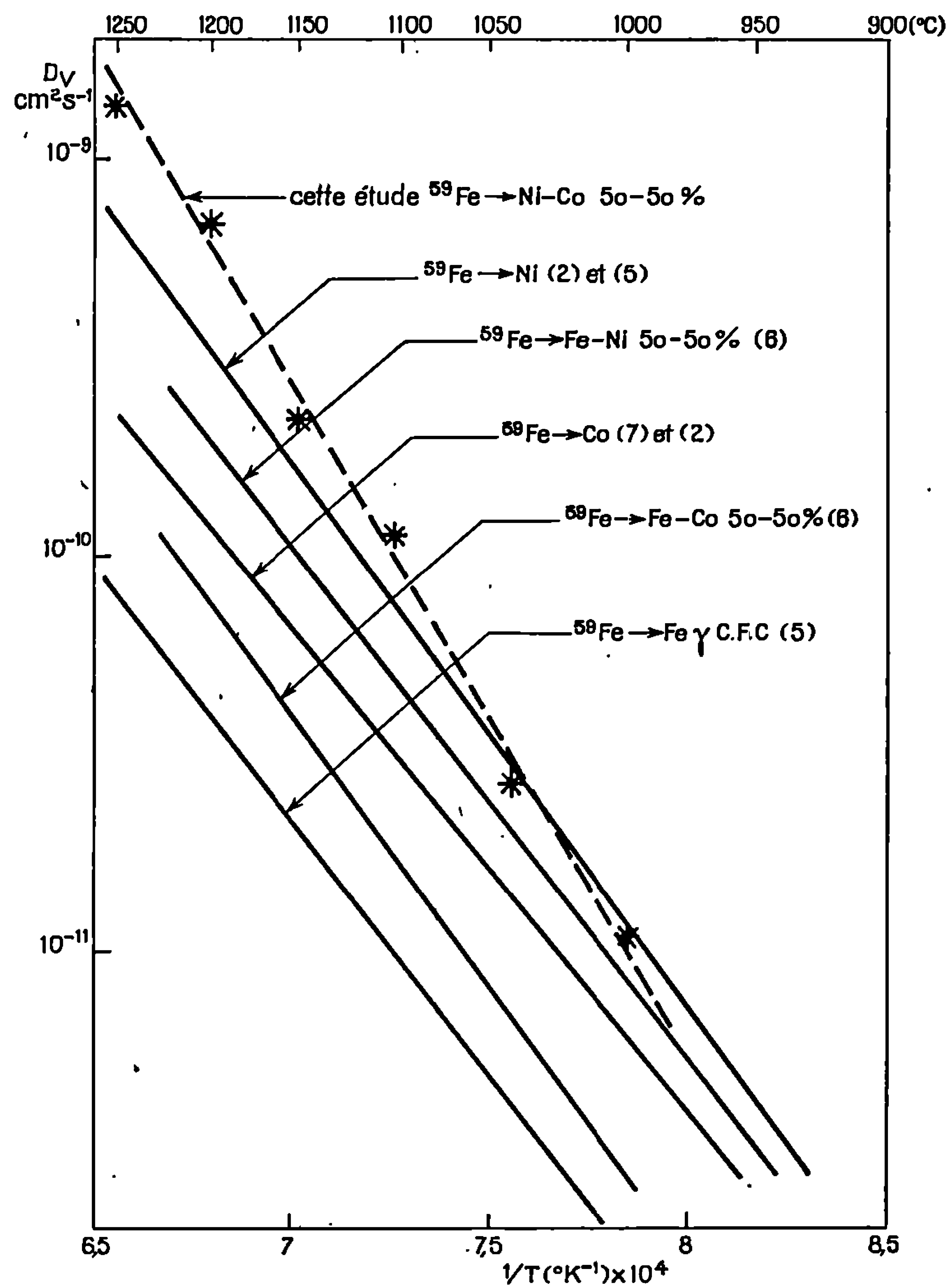
Nous avons trouvé ainsi :

$$D_{0v} = 1,25.10^2 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}, \qquad Q_v = 76,5 \text{ kcal/at-g}.$$

3. Discussion. — Nous avons comparé ces résultats aux constantes de diffusion mesurées suivant la même méthode pour l'autodiffusion du fer en phase γ et pour la diffusion du ^{59}Fe dans le cobalt, le nickel et les alliages binaires équiatomiques Fe-Ni et Fe-Co [(2), (6), (7)] (*voir* figure).

Ainsi, nous voyons que l'énergie d'activation reste sensiblement la même (57 à 61 kcal/at-g) tant qu'il s'agit de l'autodiffusion du fer ou de la diffusion de cet élément dans Co, Ni, Fe-Co (50-50), Fe-Ni (50-50). Mais, dans cet intervalle de températures, les coefficients de diffusion semblent augmenter progressivement dans le même sens que les numéros atomiques moyens des diverses matrices envisagées : les droites $\text{Log}\, D_v = f(1/T)$ sont décalées les unes par rapport aux autres à partir de celle qui correspond à l'autodiffusion du fer (Fe, Fe-Co, Co, Fe-Ni, Ni).

En revanche, l'alliage Ni-Co (50-50 % at.) se comporte vis-à-vis du fer d'une façon particulière puisque l'on constate une forte augmentation de l'énergie d'activation et un facteur de fréquence élevé. Par comparaison aux constantes d'autodiffusion des éléments Ni et Co dans le même alliage Ni-Co (50-50) qui figurent dans le tableau II, on voit que, pour le fer, il y a un accroissement d'énergie d'activation ΔQ qui est de l'ordre de 15 à 16 kcal/at-g. Cette valeur correspond à l'excès d'énergie qui est nécessaire à ^{59}Fe pour se déplacer dans le réseau cristallin de l'alliage Ni-Co équiatomique. De même, on remarque que le facteur de fréquence D_{0v} est lui aussi très élevé par comparaison à ceux qui ont été obtenus pour Ni et Co dans le même alliage (50-50).



Variation du coefficient de diffusion en volume du ^{59}Fe en fonction de la température dans le fer γ (5), le cobalt [(2), (7)], le nickel [(2), (6)] et dans les alliages équiatomiques Fe-Ni (6), Fe-Co (6) et Ni-Co faisant l'objet de cette étude.

Pour poursuivre plus loin les comparaisons, il faudrait connaître les constantes de diffusion du cobalt dans Fe-Ni (5o-5o) et du nickel dans Fe-Co (5o-5o).

TABLEAU II.

Élément diffusant.	Alliage.	D_0 (cm².s⁻¹).	Q (kcal/at-g).	Références.
^{60}Co........	Ni-Co (5o-5o)	0,18	59,8	(8)
	»	0,18	60,2	(9)
^{63}Ni........	»	0,25	61,1	(8)

A notre connaissance, ces deux cas n'ont été étudiés que par Sabatier et Vignes [(10), (11)] aux températures de 1136 et 1315°C sur des couples de diffusion. Les énergies d'activation Q_v et les termes préexponentiels D_{0v} restent à déterminer encore.

(*) Séance du 25 mai 1970.
(1) M. Badia, *Thèse*, Nancy, 1969.
(2) M. Badia et A. Vignes, *Acta Met.*, 17, n° 2, 1969, p. 177.
(3) P. Guiraldenq, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1317.
(4) G. Seibel, *Thèse*, Paris, 1962.
(5) P. Guiraldenq, *Thèse*, Paris, 1964; *Métaux et Corrosion*, 470, 471 et 472, 1964.
(6) T. Okada, *Thèse*, Paris, 1966.
(7) M. Aucouturier, *Thèse*, Paris, 1965; *Cobalt*, 28, 1965, p. 1.
(8) A. Hassner et W. Lange, *Phys. Stat. Sol.*, 8, 1965, p. 77.
(9) B. Million et J. Kucera, *Acta Met.*, 17, 1969, p. 339.
(10) J. P. Sabatier et A. Vignes, *Mem. scient. Rev. Met.*, 64, n° 3, 1967, p. 225.
(11) A. Vignes et J. P. Sabatier, *Trans. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 1795.

(P. G. : *École Centrale de Lyon, Laboratoire de Métallurgie,* B. P. n° 17, 69-*Écully, Rhône;*
P. P. : *Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire, Centre de Recherches,* 42-*Unieux, Loire.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Modélisation de* 1.4-*polydiènes : enchaînements simples* (*butadiène*) *et mixtes* (*butadiène-isoprène*). Note (*) de

M. CHRISTIAN PINAZZI, Mlle DANIÈLE REYX et M. GUY LEVESQUE, présentée par M. Georges Champetier.

La modélisation des 1.4 polybutadiènes par l'octène-4 (I) et le dodécadiène-4.8 (II) a permis d'étudier certaines transformations chimiques de ces polydiènes. Les premières synthèses de ces composés proposés comme modèles ont abouti à des mélanges d'isomères géométriques, puis des méthodes de réductions sélectives d'acétyléniques ont permis d'obtenir, à partir du dodécadiyne-4.8, les isomères *cis-cis* (II *c*) et *trans-trans* (II *t*) du modèle à deux unités monomères. Les *cis* (I *c*) et *trans* (I *t*) octène-4 déjà décrits ont été retenus comme modèles à une unité et l'ensemble de ces quatre structures constitue une première étape de la modélisation des *cis*-1.4 et *trans*-1.4 polybutadiènes.

Nous nous sommes également intéressés à la modélisation des enchaînements mixtes dans les copolymères; une molécule reproduisant par exemple la jonction d'une séquence polyisoprénique avec une séquence polybutadiénique permettra d'étudier des réactions sélectives attaquant l'une des unités sans que l'autre en soit affectée : dans ce but, nous avons effectué la synthèse d'un modèle (III) comportant une unité 1.4-polyisoprénique et une 1.4-polybutadiénique.

Dans de précédentes Notes, nous avons présenté les résultats obtenus dans le domaine de la synthèse de modèles polyisopréniques [(1), (2)] et de leur utilisation pour l'étude des modifications chimiques de ces polymères [(3), (4), (5)]. Étant donné l'importance des 1.4-polybutadiènes, il a paru nécessaire d'en étudier la modélisation. Comme nous l'avions mis en évidence à propos des modèles polyisopréniques, la nature des extrémités de chaînes et la nécessité de modéliser le type d'enchaînement des unités monomères entre elles, permettent de définir les structures qui doivent être réalisées : le dodécadiène-4.8 (II) a été retenu comme particulièrement représentatif, il possède des extrémités de chaînes n'exerçant aucun effet notable sur les doubles liaisons et il modélise, en outre, l'enchaînement de deux unités.

La synthèse du dodécadiène-4.8 (II) a tout d'abord été réalisée par deux réactions de Wittig au départ du dibromo-1.4 butane pour l'une et du butanedial pour l'autre (*fig.* 1). Toutefois, les rendements ne dépassent pas 20 % pour ces deux synthèses à cause des possibilités de réarrangements du butyl(bisylidène)triphénylphosphorane (6) et de l'instabilité de butanedial.

Une autre méthode de synthèse du dodécadiène-4.8 utilisant les réactions d'ouverture par le sodium des alkyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne et des alkyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne a été mise au point; cette synthèse rend possible la réalisation de molécules reproduisant la succession de plus de deux unités monomères et fait l'objet d'une autre Note (7).

Le dodécadiène (II) ainsi obtenu, l'octène-4 (I) résultant d'une réaction de Wittig entre le butylidènetriphénylphosphorane et le butanal, et le cyclooctadiène-1.5 ont été utilisés pour étudier plusieurs types de transformations chimiques des 1.4-polybutadiènes [(3), (4), (5), (8)]. Le modèle linéaire à deux unités monomères est plus représentatif des enchaînements

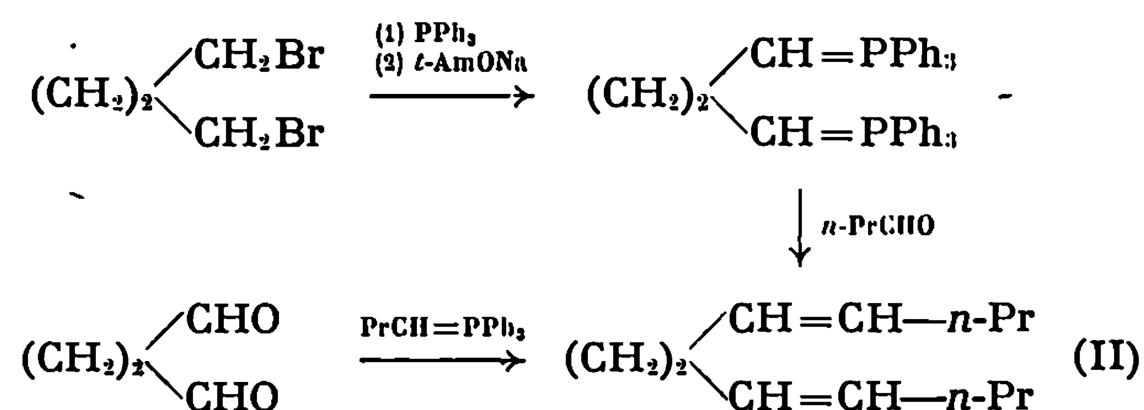


Fig. 1. — Synthèses du dodécadiène-4.8 (mélanges d'isoméres) par réactions de Wittig.

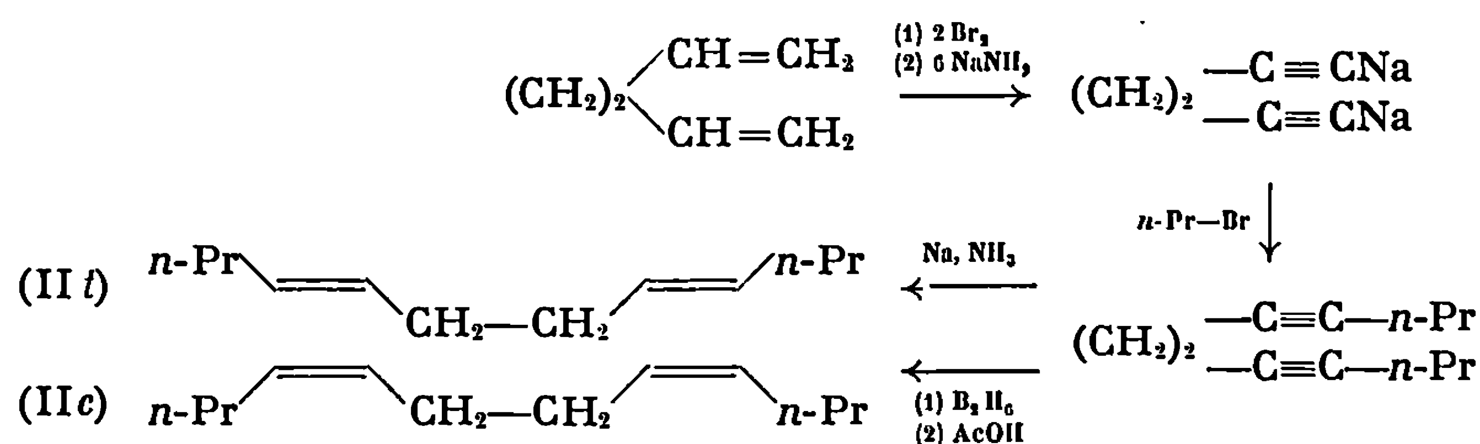


Fig. 2. — Synthèses stéréospécifique des *cis-cis* et *trans-trans* dodécadiène-4.8.

macromoléculaires que le modèle cyclique, cependant les synthèses utilisées donnent, en fait, un mélange d'isomères géométriques qui ne représente pas la stéréorégularité de certains polybutadiènes; la réalisation des isomères *cis-cis* et *trans-trans* a dû se faire par d'autres voies.

Nous avons utilisé les possibilités de réductions stéréospécifiques des triples liaisons carbone-carbone en doubles liaisons de structures *cis*, par hydroboration suivi de la décomposition des boranes vinyliques par l'acide acétique (9) et en doubles liaisons de structure *trans*, par le sodium dans l'ammoniac (10). Le dodécadiyne ($É_{15}$ 103-104°, n_D^{24} 1,4609) permettant d'accéder aux dodécadiènes stéréoréguliers par utilisation de ces méthodes de réduction, a été synthétisé à partir de l'hexadiène-1.5 dont le dérivé tétrabromé, traité par l'amidure de sodium dans l'ammoniac, a conduit au diacétylure que nous avons alkylé par le bromure de propyle (*fig.* 2). Le *cis-cis*-dodécadiène-4.8 (II *c*) ($É_{17}$ 90-91°C, n_D^{23} 1,4455) a été obtenu avec un rendement de 35 % et le *trans-trans*-dodécadiène-4.8 (II *t*) ($É_{17}$ 87-88°C; n_D^{24} 1,4415) avec un rendement de 50 %. Les octène-4 *cis* (I *c*) et *trans* (I *t*) obtenus par les mêmes méthodes de réductions appliquées à l'octyne-4 possèdent les mêmes constantes physiques que ceux décrits par Campbell (11).

La pureté des molécules modèles et leur représentativité vis-à-vis des polymères sont confirmées par leurs analyses spectrales : les principales bandes d'absorption dans l'infrarouge caractéristiques des *cis*-1.4 polybutadiènes apparaissent pour (I *c*) et (II *c*), plus particulièrement à 1400 cm^{-1} et à 725 cm^{-1} où les spectres des modèles et des polymères sont pratiquement superposables. Ces dernières bandes n'existent pas pour (I *t*) et (II *t*) qui présentent les principales bandes d'absorption caractéristiques des 1.4-polybutadiènes, particulièrement à 966 cm^{-1}. La spectroscopie de RMN ne permet pas de distinguer les enchaînements *cis*-1.4 des enchaînements *trans*-1.4; les spectres des modèles (I), (I *c*), (I *t*), (II), (II *c*) et (II *t*)

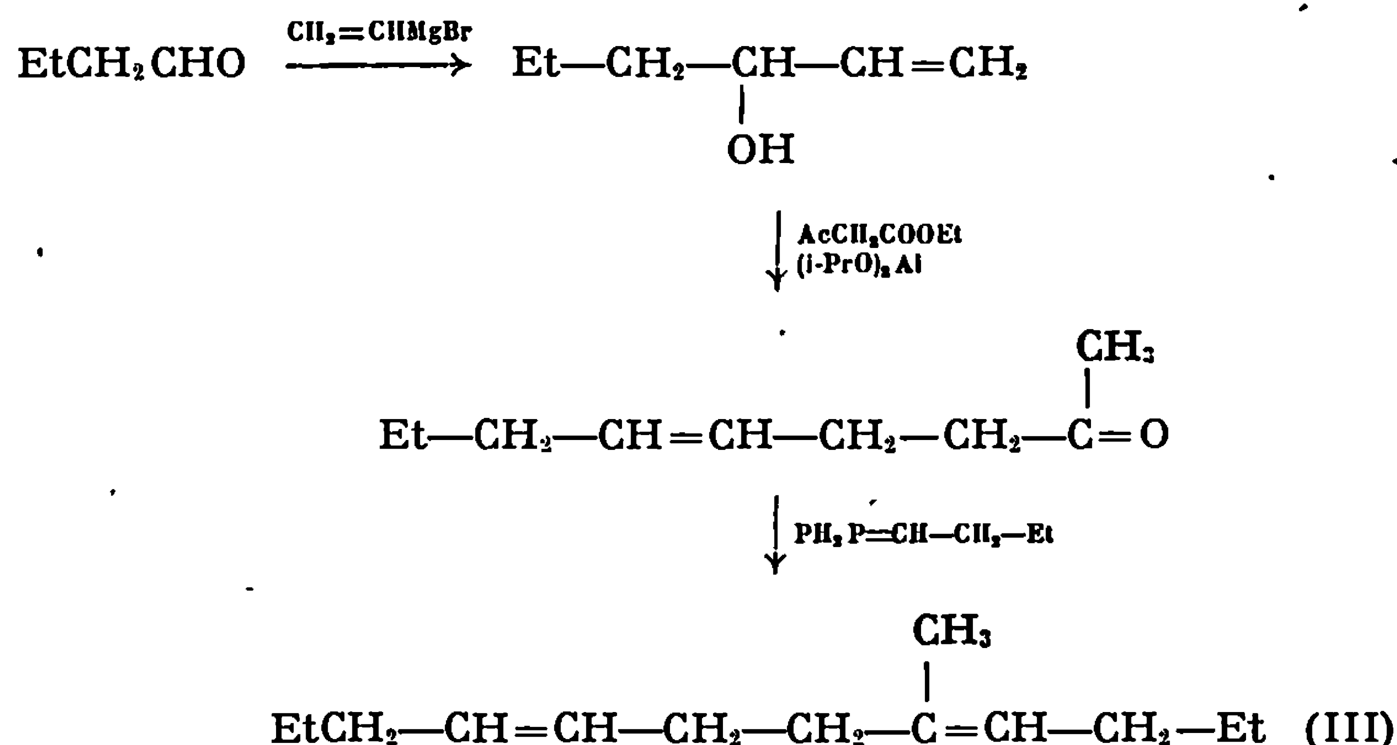


Fig. 3. — Synthèse du modèle mixte.

possèdent les pics de résonance caractéristique de la structure modélisée (protons vinyliques à $\delta = 5{,}35.10^{-6}$; protons méthyléniques à $\delta = 2.10^{-6}$ pour les modèles à deux unités monomères), les protons méthyliques et méthyléniques des extrémités de chaînes faisant apparaître des pics qui se superposent aux pics caractéristiques de la structure 1.4-polybutadiénique.

Nous avons envisagé également la modélisation des unités monomères à la jonction de deux séquences dans un copolymère, ce qui revient à créer une molécule qui rassemble les deux types d'unités monomères. Le modèle, ainsi défini, correspond, dans le cas des copolymères isoprène-butadiène résultant d'un enchaînement 1.4, au méthyl-5 dodécadiène-4.8 (III). Ce modèle doit permettre de mettre en évidence des réactions d'attaque sélective de l'une ou l'autre des structures. Sa synthèse a été réalisée à partir du butanal (*fig.* 3), les étapes étant les suivantes : action du bromure de vinylmagnésium conduisant à l'hexène-1 ol-3, transestérification par l'acétyl-acétate d'éthyle en présenee d'isopropylate d'aluminium et réaction de Carroll (double transfert électronique concerté accompagné d'une décarboxylation) donnant la nonène-5 one-2 ($É_{10}$ 100-104°C;

n_D^{17} 1,4408; Rdt 70 %); cette cétone, traitée par le butylidène triphénylphosphorane permet d'isoler le méthyl-5 dodécadiène-4.8 (É$_{12}$ 110°C; n_D^{23} 1,4430). Le spectre de RMN de ce diène présente deux sortes de pics correspondant aux protons vinyliques à $\delta = 5,4.10^{-6}$ [—CH=CH—, copolymère ([12]) : $5,3.10^{-6}$] et un triplet à $\delta = 5,1.10^{-6}$ ($>$C=CH, copolymère : $5,05.10^{-6}$), il ne permet pas de distinguer les protons méthyléniques en α de doubles liaisons polyisopréniques de ceux en α de doubles liaisons polybutadiéniques (un seul pic à 2.10^{-6}) mais confirme l'existence d'un groupement CH_3 sur double liaison (*cis* à $\delta = 1,68.10^{-6}$, *trans* à $1,58.10^{-6}$). Le spectre infrarouge montre une prédominance de structure *trans* pour la double liaison polybutadiénique résultant de la réaction de Carroll sur l'alcool allylique secondaire.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) C. Pinazzi, D. Reyx, G. Levesque et H. Gueniffey, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 689.

(2) C. Pinazzi et D. Reyx, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 526.

(3) C. Pinazzi, G. Levesque et D. Reyx, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 859.

(4) C. Pinazzi, H. Gueniffey, G. Levesque, D. Reyx et A. Pleurdeau, *J. Polymer. Sci.*, Part C, 22, 1969, p. 1161.

(5) C. Pinazzi, C. Levesque, D. Reyx, J. Brosse et A. Pleurdeau, *Advances in Chem. Series (Amer. Chem. Soc.)*, 91, 1969, p. 419.

(6) A. Mondon, *Ann. Chem. Liebigs*, 603, 1957, p. 115.

(7) C. Pinazzi et D. Reyx (sous presse).

(8) C. Pinazzi, A. Pleurdeau et H. Gueniffey, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 60.

(9) H. C. Brown et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3834.

(10) K. W. Greenley et W. C. Fernelius, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 250.

(11) K. N. Compbell et L. T. Eby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2683.

(12) H. Y. Chen, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1134.

(Faculté des Sciences,
Collège Scientifique Universitaire,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique de la liaison hydrogène dans l'imidazole en phase cristalline.* Note (*) de Mme **Sylvette Besnainou** et Mlle **Christine Benoit**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les récents développements des méthodes semi-empiriques tenant compte de tous les électrons de valence ont permis d'étudier d'une manière plus complète les systèmes liés par liaison hydrogène en les considérant comme une molécule unique [(1), (2)]. Il n'est alors plus nécessaire de représenter la liaison hydrogène par un modèle. La comparaison de la structure électronique du système à celle de la structure électronique de chacun de ses constituants supposé isolé permettra d'interpréter le mécanisme de la liaison hydrogène.

L'objet du présent travail est l'étude, par la méthode CNDO/2 (3), du système formé de deux molécules d'imidazole associées par liaison hydrogène. La même méthode est appliquée à la détermination de la structure électronique de la molécule isolée. Les paramètres géométriques de la molécule et l'orientation respective des molécules de la paire sont ceux déterminés par diffraction des rayons X sur le cristal d'imidazole (4) (voir *fig.*). La paire est considérée comme isolée des autres molécules du cristal.

La répartition des charges dans la molécule isolée, les charges nettes σ et π sont données dans le tableau I. On constate que le doublet π de l'azote N_1 se délocalise fortement sur le cycle en même temps qu'il se produit vers N_1 un transfert de charge σ, provenant principalement de H_1 et des carbones voisins. La charge totale des azotes demeure négative, ce qui confirme l'idée qu'on se fait de leur électronégativité. La valeur calculée du moment dipolaire (4,10 D) est proche de la valeur expérimentale [4,03 D (5)]. Ces résultats sont, dans leur ensemble, en bon accord avec ceux obtenus par une méthode S. C. F. simplifiée (6).

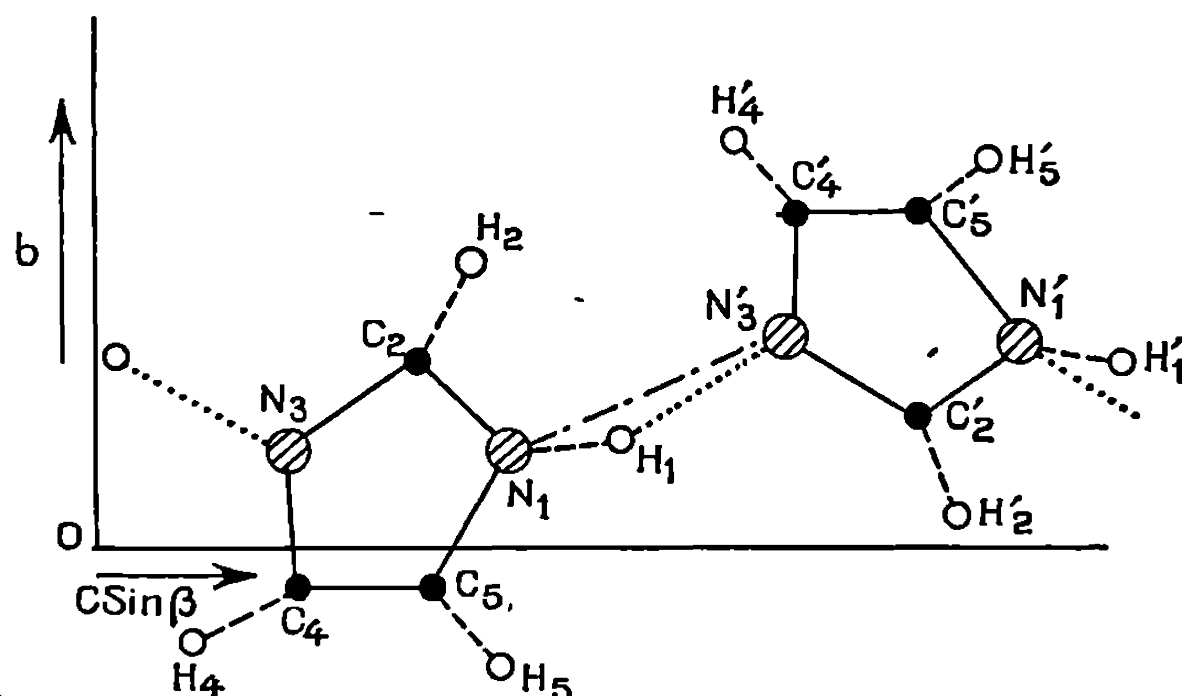
Tableau I.

Répartition des charges de la molécule isolée.

Atome.	Charge totale.	δ_σ.	δ_π.	Atome.	Charge totale.	δ_σ.	δ_π.
N_1	5,074	—0,492	+0,418	H_1	0,898	+0,102	–
N_3	5,208	—0,011	—0,197	H_2	1,012	—0,012	–
C_2	3,850	+0,172	—0,022	H_4	0,991	+0,009	–
C_4	3,984	+0,099	—0,083	H_5	0,996	+0,004	–
C_5	3,986	+0,131	—0,117				

Les modifications introduites par la liaison hydrogène ressortent du tableau II où l'on a indiqué les variations de la charge nette des atomes de la paire, ainsi que les variations des charges nettes σ et π de la molécule donneur de proton. Les charges nettes de la molécule isolée sont prises comme charges de référence. Étant donné l'orientation des molécules, une différenciation entre charges σ et π pour la molécule accepteur de proton a paru assez artificielle et n'a pas été faite.

On constate que les azotes reliés par le pont hydrogène voient leur charge négative augmenter. Dans la molécule donneur de proton, la charge positive sur l'hydrogène H_1 croît, et le plus gros de la perturbation se



Imidazole (projection le long de l'axe *a*),
d'après Martinez-Carrera [4] une seule paire de molécules a été dessinée ici.

localise au niveau du groupement N_1H_1. L'accroissement de charge observé sur l'azote N_1 donneur de proton provient d'un accroissement de charge σ, la charge π, au contraire, diminue. Dans le cas de la molécule accepteur de proton, il y a une diminution des charges nettes des carbones et des hydrogènes. Il y a au total un très net transfert de charge de la molécule accepteur de proton vers la molécule donneur de proton. Ces résultats justifient l'hypothèse de base de calculs semi-empiriques [6] selon laquelle la liaison hydrogène provoque un transfert de charge σ de l'atome accepteur de proton vers l'atome donneur de proton.

La valeur du moment dipolaire de la paire de molécules comparée au moment résultant des molécules supposées sans interaction mais orientées comme dans le cristal, confirme l'existence d'un transfert de charge. L'incrément est 1,788 D. Cette valeur représente l'accroissement de moment dipolaire dû à l'effet de la liaison hydrogène et à celui de la polarisation mutuelle des molécules. Ce dernier effet est, en général, faible et probablement assez mal traduit par la méthode utilisée ici. Enfin l'énergie

TABLEAU II.

Variation des charges nettes des atomes de la paire par rapport à la molécule isolée.

Atome.	δ_σ.	δ_π.	δ.	Atome.	δ_σ.	δ_π.	δ.
N_1	—0,034	+0,008	—0,026	H_1	+0,030	-	+0,030
N_3	—0,001	—0,002	—0,003	H_2	—0,004	-	—0,004
C_2	—0,001	—0,002	—0,003	H_4	—0,004	-	—0,004
C_4	0,000	—0,002	—0,002	H_5	—0,005	-	—0,005
C_5	—0,002	—0,001	—0,003				

Atome.	δ.	Atome.	δ.	Atome.	δ.
N'_1	—0,001	C'_4	+0,005	H'_2	+0,006
N'_3	—0,005	C'_5	+0,001	H'_4	+0,004
C'_2	0,000	H'_1	+0,005	H'_5	+0,004

de stabilisation de la paire, de 6,83 kcal/mole, est significative d'un système à liaison hydrogène forte. Ces résultats sont assez comparables à ceux obtenus par la même méthode, dans le cas du dimère du formamide [1].

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) PULLMAN et BERTHOD, *Theor. Chim. Acta*, 10, 1968, p. 461.
(2) MURTHY et RAO, *Chem. Phys. Lett.*, 2, 1968, p. 123.
(3) POPLE, SANTRY et SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. S 129; POPLE et SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. S 136 et 3289.
(4) MARTINEZ-CARRERA, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 783.
(5) GELUS, VAY et BERTHIER, *Theor. Chim. Acta*, 9, 1967, p. 182.
(6) BESNAINOU, PRAT et BRATOZ, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 222; RAZAFINDRAKOTO et BESNAINOU, *Theor. Chim. Acta*, 7, 1967, p. 321.

(Centre de Mécanique ondulatoire appliquée, 23, rue du Maroc, 75-Paris, 19e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du sulfure mixte d'yttrium et de scandium* $YScS_3$ *et de certains composés isotypes.* Note (*) de MM. **Noël Rodier** et **Pierre Laruelle**, présentée par M. Jean Wyart.

Le sulfure mixte d'yttrium et de scandium $YScS_3$ présente la symétrie orthorhombique et appartient au groupe spatial $Pna2_1$. Sa structure cristallographique, déterminée sur un monocristal, peut être considérée comme formée par l'alternance de couches d'atomes de soufre et de couches d'atomes métalliques parallèles à la face (010). Les positions atomiques sont données à la précision de R = 0,05.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit une série de sulfures mixtes de formule générale $LScS_3$ (L = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho et Er), de symétrie orthorhombique et de groupe spatial $Pna2_1$. L'étude cristallographique a été réalisée à l'aide d'un monocristal du composé $YScS_3$, prélevé dans une préparation ayant subi la fusion puis soumise à un recuit de plusieurs mois vers 600°C. La maille de dimensions $a = 7,00$ Å, $b = 6,36$ Å et $c = 9,46$ Å, contient quatre masses formulaires.

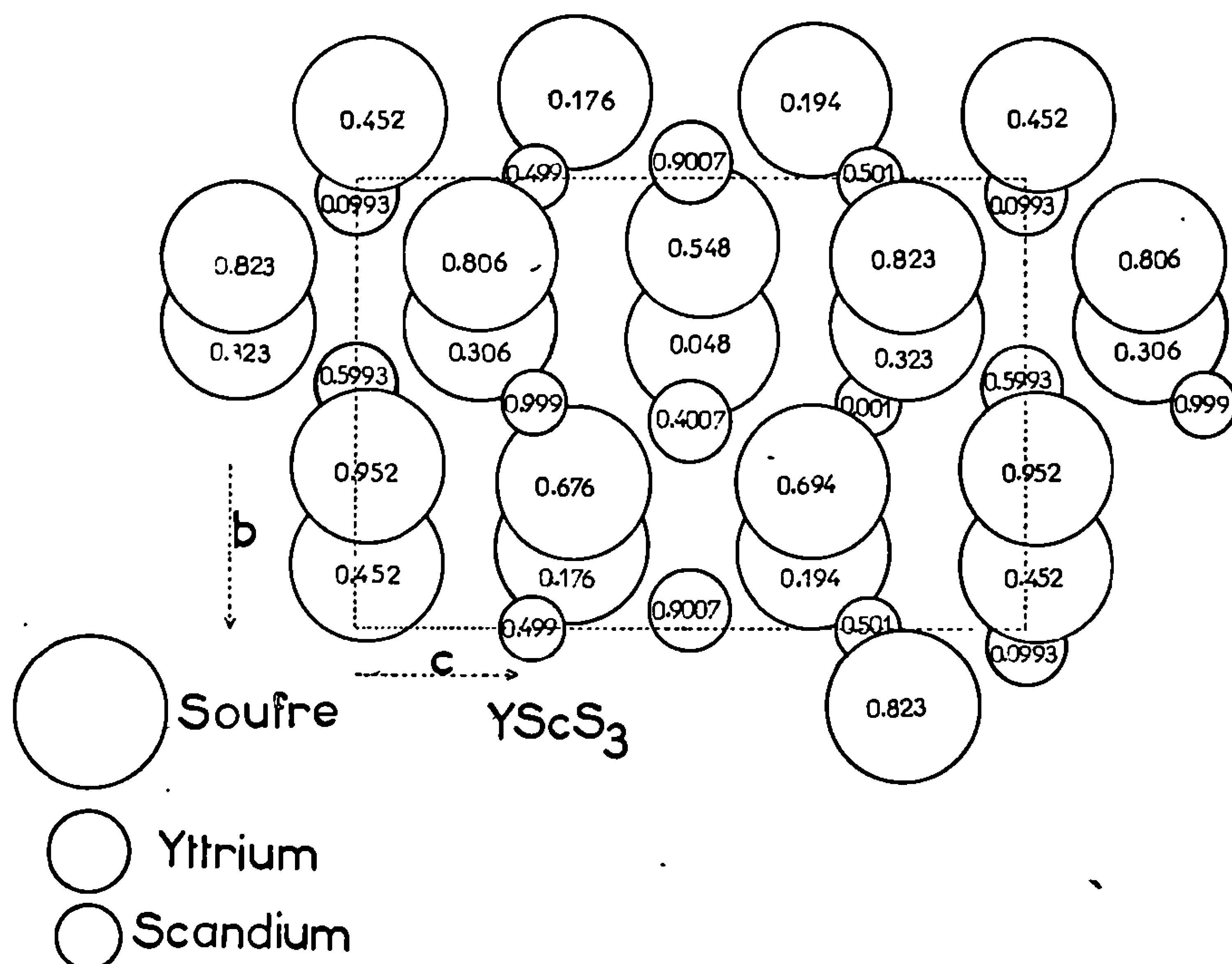
Les sept premières strates $h0l$, $h1l$, ..., $h6l$, obtenues avec les radiations K_α du molybdène, ont été enregistrées par la méthode classique des diagrammes de Weissenberg en équi-inclinaison et intégrées par le procédé de Wiebenga. Elles ont permis de mesurer au densitomètre les intensités de 486 réflexions indépendantes; les valeurs obtenues ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation puis placées en échelle absolue par la méthode statistique de Wilson.

L'unité asymétrique contenant une masse formulaire, il suffit de déterminer les positions d'un atome d'yttrium, d'un atome de scandium et de trois atomes de soufre. D'autre part, la position générale (4a) du groupe $Pna2_1$ permet de prévoir que les pics de la fonction de Patterson $P(u, v, w)$, dus à l'interaction d'atomes de même nature se déduisant par les opérations de symétrie du groupe spatial, ont leurs sommets dans les plans de cote $w = 0$ ou $w = 0,5$. En outre, chaque type d'atome forme, pour u et v tels que $0 \leq u, v \leq 0,5$ deux pics doubles (de poids $2Z^2$) et un pic simple (de poids Z^2) ayant respectivement pour coordonnées : $(0,5; 0,5\text{-}2y; 0)$, $0,5\text{-}2x; 0,5; 0,5)$ et $(2x; 2y; 0,5)$. Parmi les pics observés dans le domaine qui vient d'être défini, il est facile de reconnaître, en raison de leurs poids et des relations existant entre leurs coordonnées, ceux qui correspondent à l'atome d'yttrium. On en déduit pour cet atome : $x = 0,098$ et $y = 0,04$. La cote z peut être fixée arbitrairement et a été prise égale à zéro.

Il est par contre beaucoup plus difficile d'identifier avec certitude les pics dus à l'interaction des atomes de scandium ou de soufre. Mais l'atome d'yttrium est assez lourd pour que sur les séries de Fourier des différences $(F_0 - F_c)$, calculées avec les phases de l'yttrium seul, apparaissent trois

pics d'égale valeur que nous avons attribués aux atomes de soufre et un quatrième un peu plus élevé permettant de localiser l'atome de scandium.

L'affinement de la structure a été réalisé à l'aide du programme des moindres carrés de Busing, Martin et Lévy ([2]). Les tables de diffusion utilisées pour les trois types d'atomes sont celles qui ont été calculées par Cromer et Waber [([3]), ([4])]. Avec les positions atomiques trouvées précé-



Projection des atomes sur la face (100).

demment, le facteur d'incertitude $R = \sum \left| F_0 - |F_c| \right| / \sum F_0$ reste, au terme de trois cycles d'affinement, voisin de 0,14, tandis que les valeurs obtenues pour les facteurs d'agitation thermique sont fort peu cohérentes (de —0,17 à 1,38). Ces résultats sont à rapprocher du fait que les diagrammes de Weissenberg présentent un fond continu relativement intense dans lequel on distingue des zones plus claires. Le fond continu est dû essentiellement à la fluorescence de l'yttrium ($\lambda = 0,7276$ Å) excitée par les rayonnements K_α du molybdène ($\lambda = 0,7107$ Å); sa présence a eu pour effet de rendre moins précise la mesure des intensités, particulièrement celles des réflexions faibles. L'existence de régions plus claires s'explique par la forme lamellaire du cristal et signifie que les facteurs de structure sont inégalement affectés par l'absorption.

Pour tenir compte de la diffusion anomale de l'yttrium, nous avons introduit dans le programme des moindres carrés un atome d'yttrium dont le

TABLEAU I.

Atome.	x.	y.	z.	B.
Yttrium.......	0,0993	0,0388	0	0,47
Scandium.....	0,001	0,499	0,767	0,24
Soufre 1......	0,306	0,327	0,184	1,01
» 2......	0,323	0,323	0,825	0,09
» 3......	0,048	0,358	0,519	0,38

facteur de diffusion est imaginaire et dont les coordonnées suivent celles de l'atome réel. Le calcul du coefficient d'absorption de $YScS_3$ à partir des données fournies par les tables internationales, joint à l'étude des caractéristiques géométriques du cristal et de son orientation par rapport aux axes cristallographiques, nous ont ensuite permis de déterminer la correction à faire subir à chaque facteur de structure pour réduire dans la mesure du possible les effets de l'absorption. L'affinement réalisé dans ces conditions abaisse le facteur d'incertitude à 0,10.

TABLEAU II.

Distances interatomiques.

Yttrium-Soufre 1........	2,92 Å	Scandium-Soufre 1........	2,54 Å
» 1'........	2,83	» 1'.......	2,60
» 2........	2,91	» 2.	2,58
» 2'........	2,69	» 2'.......	2,46
» 3........	2,73	» 3........	2,53
» 3'........	2,73	» 3'.......	2,58
» 1".......	3,34		
» 2".......	3,41		

A ce stade, l'examen du tableau des facteurs de structure observés et calculés montre que les écarts relatifs les plus importants correspondent généralement à des réflexions faibles ou très faibles. Or, celles-ci sont particulièrement nombreuses : on en compte environ 200 dont les intensités lues sont inférieures à 10 en échelle relative, sur un fond dont l'intensité évaluée dans les mêmes conditions est toujours, si l'on excepte les zones de très grande absorption, de 50 à 90. Ces réflexions sont donc très mal connues et nous retirons de l'affinement terminal tous les facteurs de structure qui leur correspondent. Avec les 277 réflexions qui restent, l'affinement converge très rapidement ($R = 0,05$) vers les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs de température contenues dans le tableau I. On remarque que les facteurs d'agitation thermique ne présentent pas des valeurs homogènes; l'absorption qui n'a pu être corrigée que sur un modèle idéalisé du cristal, est certainement responsable de cet effet. Le tableau II précise les distances séparant les atomes métalliques de leurs voisins immédiats. Autour de l'atome de scandium, les atomes de soufre forment un octaèdre

très déformé. L'environnement de l'atome d'yttrium comprend six liaisons « normales » (de 2,69 à 2,92 Å) admettant pour longueur moyenne 2,80 Å et deux distances très longues qui ne correspondent peut-être pas à des liaisons véritables (3,34 et 3,41 Å). Les distances entre les atomes de soufre en contact vont de 3,40 à 3,97 Å et ont pour valeur moyenne 3,64 Å.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) N. Rodier, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1391.

(2) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Lévy, National Laboratory Report T. M., 305, Oak Ridge, 1962.

(3) D. T. Cromer, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 17.

(4) D. T. Cromer et J. T. Waber, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 104.

(Laboratoire de Physique,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CRISTALLOGÉNÈSE. — *Sur la cristallogénèse de l'hydroxyde de nickel* $Ni(OH)_2$.

Note (*) de MM. Sylvain Le Bihan, Jean Guenot et Michel Figlarz, transmise par M. Louis Néel.

On étudie la cristallogénèse de $Ni(OH)_2$ dans l'eau pure. Dans certaines conditions de préparation, il y a formation soit d'un hydroxyde amorphe, soit d'un hydroxyde à structure turbostratique dont les feuillets sont séparés par des couches d'eau. L'évolution vers $Ni(OH)_2$ cristallisé est différente dans les deux cas; elle est plus rapide lorsqu'intervient le composé turbostratique.

Malgré de nombreux travaux consacrés à la préparation de $Ni(OH)_2$ ([1]), la cristallogénèse de cet hydroxyde a été peu étudiée. Citons les travaux de Feitknecht et coll. ([3]), de Bagno, Longuet-Escard et Méring ([2]) ainsi que les études consacrées aux produits des réactions électrochimiques sur électrodes de nickel ([4]).

Nous avons entrepris l'étude de la cristallogénèse de $Ni(OH)_2$ dans l'eau pure et nous exposons dans la présente Note les premiers résultats obtenus à partir d'examens radiocristallographiques.

L'hydroxyde de nickel est préparé par action de l'ammoniaque sur une solution de nitrate de nickel. Le précipité est ensuite lavé jusqu'à obtention de la neutralité des eaux de lavage. Selon le mode de lavage employé le précipité obtenu après séchage, étudié par diffraction des rayons X, donne deux types de diagrammes. Lorsqu'on procède par une série de simples décantations le précipité se présente comme amorphe aux rayons X (spectre 0); lorsqu'on accélère le lavage par des centrifugations répétées on obtient le type particulier de diagramme représenté par le spectre 1.

On peut observer sur ce *diffractogramme* 1 :

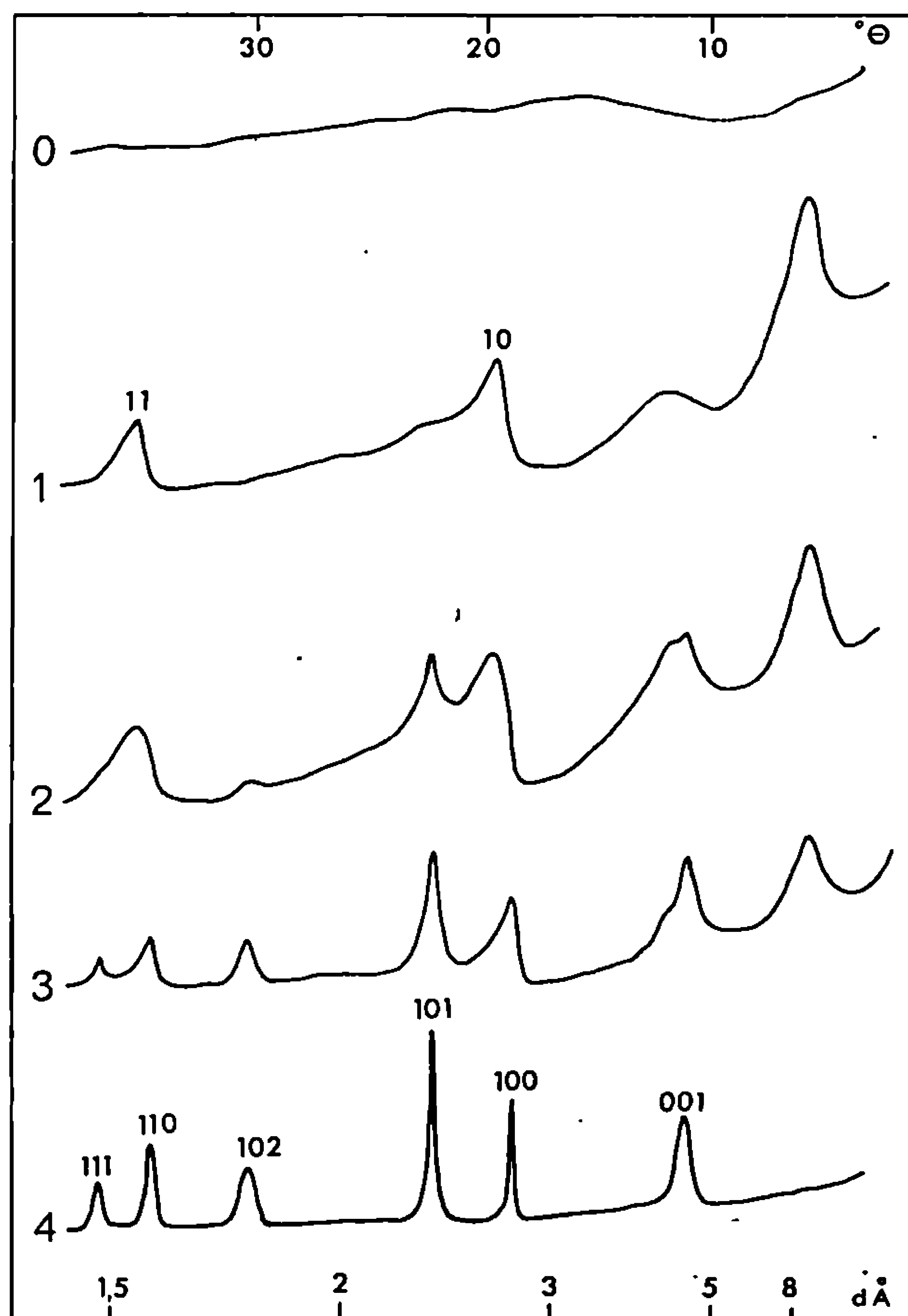
a. deux raies larges dont les maximums sont situés à $\theta = 6$ et $12^\circ,15$, la première raie est très intense, la seconde plus faible;

b. des bandes, parmi lesquelles seules les deux premières ont une intensité suffisante pour permettre l'examen de leur profil, leurs maximums sont situés à $\theta = 19,7$ et $35^\circ,3$.

Ce type de spectre peut s'interpréter en considérant que la structure du composé diffractant est formée d'un empilement de feuillets d'hydroxyde bidimensionnel parallèles et désorientés les uns par rapport aux autres. Une telle structure, qualifiée de turbostratique, donne un spectre formé de bandes *hk* et de raies $00l$ [([5]), ([6]), ([7])]. De telles structures ont été observées dans le cas des carbones et des argiles [([6]), ([7]), ([8])].

En ce qui concerne ce composé de spectre 1, si nous admettons que l'arrangement des atomes dans les feuillets est le même que dans l'hydroxyde tridimensionnel, nous pouvons indexer les bandes *hk* comme des bandes 10 et 11 (compte tenu du faible déplacement des maximums, $0,4^\circ\ \theta$, qui provient de la faible dimension des cristallites). En revanche la première raie ne

peut pas être indexée en considérant un simple empilement de feuillets d'hydroxyde : elle correspond en effet à des plans réticulaires distants d'environ 8,5 Å au lieu de 4,6 Å pour les plans (001) de $Ni(OH)_2$ cristallisé. La façon la plus simple de rendre compte de cet écart est de considérer qu'entre les feuillets d'hydroxyde s'intercalent des molécules d'eau. Les



Évolution des spectres de diffraction des rayons X
au cours de la cristallogenèse de $Ni(OH)_2$
(diffractomètre à compteur, radiation Co K_{α_1}).

premières raies du diagramme correspondent alors aux raies 001 et 002 propres au composé turbostratique.

Du profil des bandes et des raies on peut déduire les dimensions des cristallites constituant les feuillets et l'épaisseur des empilements. La largeur à mi-hauteur de 001 conduit à une épaisseur des empilements de l'ordre de 30 Å et celle des bandes 10 et 11 à des tailles de cristallites d'environ 80 Å.

Signalons que certains des diagrammes obtenus par les auteurs précités peuvent s'interpréter de façon identique.

Lorsque le *composé turbostratique* est mis en *suspension dans l'eau pure* on constate une évolution progressive des diffractogrammes avec, d'une part, affaiblissement des bandes et des raies du composé turbostratique et, d'autre part, apparition des raies de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ cristallisé (spectres 2, 3 et 4). Il faut souligner que l'on n'observe aucun déplacement de la raie 001 du composé turbostratique mais son affaiblissement au profit de 001 de l'hydroxyde tridimensionnel : le passage au composé cristallisé (feuillets orientés, absence d'eau intercalaire) s'effectue donc par une réaction biphasique.

Les cristallites de $Ni(OH)_2$ cristallisé ont une épaisseur de 100 Å environ et, selon le plan de base (001), une taille de l'ordre de 200 à 300 Å.

Si l'on réalise des *expériences analogues à partir de l'hydroxyde amorphe* (spectre 0), on observe une évolution qui ne permet pas d'isoler un composé turbostratique. Les raies *hkl* apparaissent alors directement sur le fond continu, leur intensité croît ensuite progressivement. On n'observe pas de variation nette dans la taille des cristallites au cours de la cristallisation. Notons enfin que la cristallisation est beaucoup plus lente que lorsqu'elle s'effectue à partir du composé turbostratique.

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 57, B, 1966, p. 434.

(2) W. Feitknecht, R. Signer et A. Berger, *Kolloid-Z.*, 101, 1942, p. 12.

(3) J. Longuet-Escard et J. Méring, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 440; O. Bagno, *Thèse*, Paris, 1957.

(4) H. Bode, K. Dehmelt et J. Witte, *Electrochim. Acta*, 11, 1966, p. 1079; G. W. D. Briggs et W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1966, p. 1272.

(5) A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1964, p. 541.

(6) R. Gay et H. Gasparoux, *Les Carbones*, Masson, Paris, I, 1965, p. 63; J. Méring et J. Maire, *Ibid.*, p. 129.

(7) W. Ruland, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1968, IV, p. 1.

(8) D. M. C. Mac Ewan, *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, Mineralogical Society, London, 1961, p. 143.

(*Laboratoire de Chimie des Solides,
Faculté des Sciences de Paris,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e*
et *Laboratoire de Chimie
des Solides pulvérulents,
33, rue Saint-Leu,
80-Amiens, Somme.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Extraction liquide-liquide du cuivre par le triphénylphosphorothioïque triamide.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Meille** et **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons mis en évidence une fort bonne extraction du cuivre à partir de solutions aqueuses faiblement acides [$(H^+) < 10^{-1}$ M]. Nous avons également étudié les principaux facteurs qui influent sur l'extraction : acidité de la phase aqueuse, nature de l'acide minéral qui fixe cette acidité (H_2SO_4, $HClO_4$ et HCl) et nature de la phase organique (benzène, chloroforme, alcool butylique normal et hexone).

L'utilisation des composés organophosphorés comme agents d'extraction connaît un développement considérable depuis une dizaine d'années. Les composés les plus couramment utilisés dans ce but sont des dérivés phosphoriques, phosphoniques et phosphiniques et à un degré moindre leurs homologues soufrés. Par contre, mis à part l'hexaméthylphosphorique triamide [(1), (2)], très peu d'amides phosphorés ont été utilisés dans ce domaine de l'extraction. Nous avons pensé que les homologues soufrés de ces amides, beaucoup moins solubles en milieu aqueux, présenteraient certainement un plus grand intérêt. En conséquence, nous avons choisi comme substance test le triphénylphosphorothioïque triamide (TPTA), de formule $(C_6H_5NH)_3PS$ et de masse moléculaire élevée qui en diminue encore la solubilité dans l'eau.

1. Partie expérimentale. — Le TPTA est préparé par une méthode [(3) à (7)] générale à ce type de composé et qui consiste à faire réagir le chlorure de thiophosphoryle sur l'aniline en présence de soude suivant la réaction



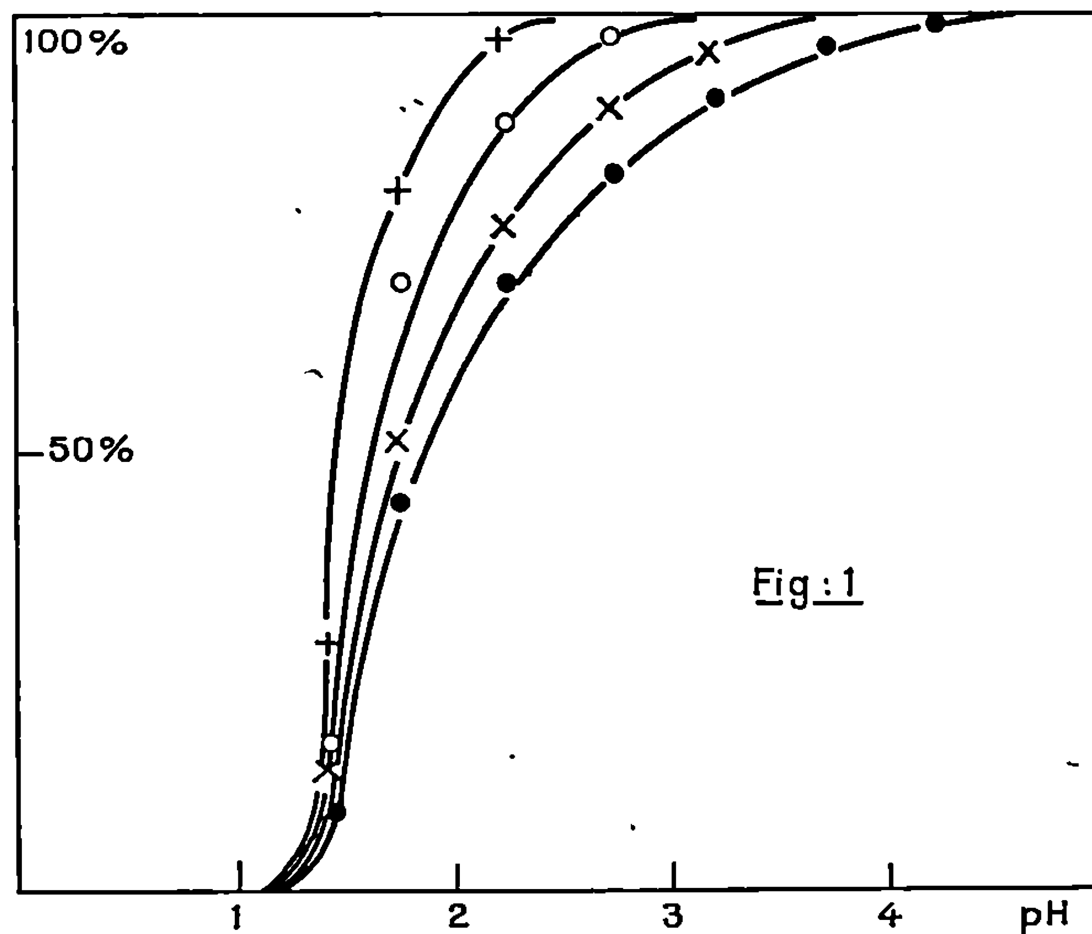
$$PSCl_3 + 3\,C_6H_5NH_2 + 3\,NaOH \rightarrow (C_6H_5NH)_3PS + 3\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Le trichlorure de thiophosphoryle est obtenu par addition de soufre au trichlorure de phosphore en présence de chlorure d'aluminium anhydre comme catalyseur (8).

Le TPTA obtenu est purifié par plusieurs recristallisations dans un mélange alcool éthylique-eau. La pureté du produit, après une analyse élémentaire correcte (C, H, N, P), est contrôlée par chromatographie sur couches minces de gel de silice, avec un solvant mis au point par Lamotte (9) constitué d'acétone, alcool butylique tertiaire, ammoniaque concentrée et eau dans le rapport 50-40-10-10. La révélation avec le réactif molybdique perchlorique (9) ne signale aucun autre composé phosphoré. L'absence d'impuretés aminées est vérifiée par révélation à la ninhydrine.

1.1. *Obtention des équilibres d'extraction.* — Nous avons utilisé un grand bac thermostaté aménagé par nous-mêmes pour permettre l'agitation efficace et simultanée de 60 tubes de 50 cm³ de capacité chacun. Ces tubes sont fermés par des bouchons, rodés et fixés solidement, qui leur assurent une étanchéité parfaite à l'intérieur du bain. Dans ces tubes sont intro-

duits 5 cm^3 de chacune des deux phases; l'une organique contenant le TPTA en solution M/10, l'autre aqueuse contenant un acide minéral et la solution de cuivre à la concentration désirée (1.10^{-4} à 5.10^{-4} M). Les tubes sont ensuite agités (à 25°C) pendant 2 h, temps qui s'est révélé, après plusieurs tests, nettement suffisant. Les deux phases décantent ensuite à l'intérieur du bain, puis sont séparées et analysées.



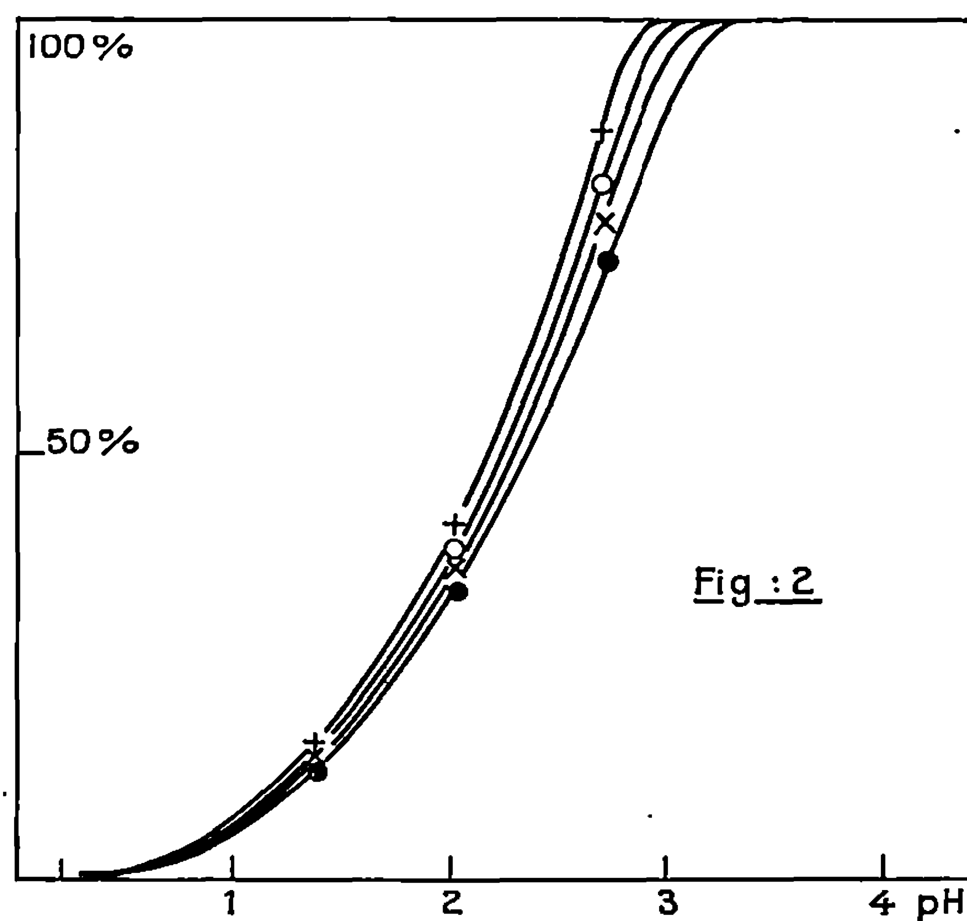
Pourcentage de cuivre extrait par TPTA 0,1 M dans le *n*-BuOH, en fonction du pH, à partir d'un milieu aqueux acidifié par H_2SO_4.

1.2. *Analyse des phases.* — Le dosage du cuivre dans les deux phases est fait par spectrophotométrie d'absorption atomique avec un appareil « Techtron » AA 4. Le brûleur est alimenté par un mélange acétylène-air et la détection du cuivre s'effectue à la longueur d'onde de 3 247 Å.

Les phases aqueuses sont analysées sans aucun problème et les résultats obtenus sont très précis et reproductibles, à condition d'établir une courbe d'étalonnage pour chaque milieu considéré et principalement si celui-ci contient des ions alcalins. Mais en milieu organique des difficultés se sont présentées avec les solvants comme le benzène et le chloroforme qui absorbent fortement dans la même région que le cuivre. Dans le butanol, et même l'hexone, les dosages sont aussi valables que dans l'eau. Nous avons cependant pu tourner ces difficultés, dans le benzène et le chloroforme, en effectuant une réextraction du cuivre par une solution aqueuse très fortement acide (2 à 3 N en HCl). Cette opération est en effet rendue possible par le fait que l'extraction à peu près nulle en milieu très acide (pH $<$ 1) ne se fait correctement que dans des solutions faiblement acides. Il est alors aisé de doser le cuivre dans les solutions aqueuses ainsi obtenues.

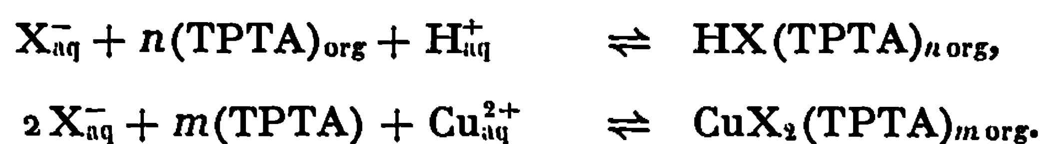
2. RÉSULTATS. — Nous présentons quelques résultats sous forme de courbes que nous pensons plus significatives dans le cas présent (*fig.* 1 et 2). L'examen de ces courbes permet de préciser l'influence d'un certain nombre de facteurs sur l'extraction.

2.1. *Influence de l'acidité de la phase aqueuse.* — Nous constatons que l'extraction du cuivre en solution aqueuse fortement acide est nulle ou



Pourcentage de cuivre extrait par TPTA 0,1 M
dans le benzène, en fonction du pH, à partir d'un milieu aqueux acidifié par H_2SO_4.

Concentration initiale en cuivre :



+ $1{,}06.10^{-4}$ M; × $3{,}18.10^{-4}$ M;
○ $2{,}12.10^{-4}$ M; • $4{,}24.10^{-4}$ M.

très faible. L'extraction ne devient correcte que pour des solutions de concentration 10^{-1} M en acide mais est quasi complète lorsque la concentration en acide est de 10^{-3} M.

Ce phénomène ne peut s'expliquer que par une compétition entre les ions H^+ et Cu^{2+} pour le TPTA suivant le schéma ci-dessous (nous n'y mentionnons pas les échanges éventuels de molécules d'eau) :

$$X^-_{aq} + n(\text{TPTA})_{org} + H^+_{aq} \rightleftharpoons HX(\text{TPTA})_{n\,org},$$

$$2X^-_{aq} + m(\text{TPTA}) + Cu^{2+}_{aq} \rightleftharpoons CuX_2(\text{TPTA})_{m\,org}.$$

2.2. *Influence de la nature de l'acide minéral.* — Si toutes les courbes de distribution ont une allure semblable, on constate cependant que la présence de l'acide sulfurique favorise nettement plus l'extraction que celle des acides perchlorique et chlorhydrique. Ce résultat est certainement en rapport avec une différence de stabilité des complexes ($CuSO_4(\text{TPTA})_n$), ($Cu(ClO_4)_2(\text{TPTA})_n$) et ($CuCl_2(\text{TPTA})_n$).

2.3. *Influence de la nature du solvant porteur du TPTA.* — Des différents solvants utilisés on constate que ce sont l'alcool butylique normal, puis à un degré moindre le benzène, qui permettent les meilleures extractions. Les interactions connues auxquelles donnent lieu le chloroforme et même l'hexone avec les organophosphorés et les thiophosphorés sont certainement la cause de leur moins bonne efficacité dans ces extractions.

CONCLUSION. — Nous pensons avoir trouvé dans le triphénylphosphorothioïque triamide un agent d'extraction du cuivre très intéressant. Après quelques essais son efficacité vient de se révéler également très nette pour le nickel et le cobalt que nous étudions actuellement. Nous espérons à la suite de ces travaux pouvoir donner une interprétation plus quantitative et plus théorique à ces résultats.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) M. ZIEGLER, H. WINKLER et D. BITTERLING, *Naturwissenschaften*, 54 (4), 1967, p. 86.
(2) M. ZIEGLER, H. WINKLER et D. BITTERLING, *Z. Anal. Chem.*, 228 (1), 1967, p. 15.
(3) H. SCHIFF, *Liebigs Ann. Chem.*, 101, 1857, p. 299.
(4) CHEVRIER, *Z. Chem.* p. 11, 1868, 538.
(5) E. J. REIST, J. G. JUNGA et B. R. BAKER, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 666.
(6) P. RUDERT, *Chem. Ber.*, 26, 1893, p. 565.
(7) W. AUTENRIETH et P. RUDOLPH, *Chem. Ber.*, 33, 1900, p. 2112.
(8) F. KNOTZ, *Osterr. Chem. Z.*, 50, 1949, p. 128.
(9) A. LAMOTTE et J. C. MERLIN, *J. Chromatog.*, 38, 1968, p. 296.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
Faculté des Sciences,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'hydrate* V_3O_7, H_2O. Note (*) de MM. **François Théobald** et **Robert Cabala**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode hydrothermale a permis de préparer V_3O_7, H_2O. Le domaine d'existence de cette phase a été étudié. Par ses paramètres cristallographiques V_3O_7, H_2O s'apparente aux phases voisines du système V-O.

En réduisant V_2O_5 par l'hydrogène entre 300 et 450° on obtient des mélanges des oxydes V_2O_5, V_4O_9, VO_2 (phase B) et V_2O_3 [([1]), ([2])]. Ces mélanges ont été utilisés comme produits de départ car ils sont plus réactifs que les mélanges de V_2O_5 et de V_2O_4 préparés à des températures plus élevées. Ils sont mis avec de l'eau dans des tubes de silice que l'on scelle sous vide et place dans un autoclave; ils peuvent ainsi être chauffés jusqu'à 400° sans éclatement, mais la méthode employée exclut la possibilité de faire des trempes.

Aux degrés d'oxydation moyens z du vanadium compris entre 4,40 et 4,75 on obtient une phase verte F qui apparaît pure pour z compris entre 4,65 et 4,68. Le spectre de diffraction X de F a déjà été donné([1]). Il a pu être indexé (*voir* ci-dessous). La formule, déterminée par calcination de F en balance de Mac Bain est V_3O_7, H_2O.

La phase perd son eau à partir de 310° (rapidement à partir de 345°). La décomposition conduit à V_3O_7 apparemment sans phase intermédiaire. Ces résultats sont confirmés par l'analyse thermique différentielle ; en montée de température de 10° C/mn un pic exothermique apparaît vers 355° et deux pics endothermiques vers 670° (probablement dismutation de V_3O_7 et eutectique avec V_2O_5) et 700° (dismutation de V_6O_{13}) ([3]).

Par contre V_3O_7 soumis au traitement hydrothermal ne donne pas F, bien que le solide prenne alors une teinte verdâtre. Nous pensons qu'il se forme sur V_3O_7 une couche de F protectrice; cette hypothèse est compatible avec le fait que F est légèrement moins dense que V_3O_7.

Autres modes de préparation et de formation. — V_3O_7, H_2O se forme par dismutation hydrothermale de V_4O_9 ([2]) dès 130° et en soumettant V_2O_5 au traitement hydrothermal à 250°, par une solution aqueuse de SO_2 (préparée par barbottage à la température ambiante). Ce dernier procédé conduit aussi à d'autres phases sur lesquelles nous reviendrons dans une autre publication. Des proportions convenables pour obtenir F pure sont de l'ordre de 3 cm^3 de solution saturée pour 400 mg de V_2O_5. Cette méthode permet d'obtenir rapidement de grandes quantités de V_3O_7, H_2O.

La formation de V_3O_7, H_2O a été observée avec certitude dans les conditions hydrothermales de 130 à 400°. Par contre, au-dessous de 130°, la situation est plus confuse à cause de la mauvaise qualité des spectres de diffraction X (raies très diffuses).

COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE CHIMIQUE. — En 1886, Brierley [4] a signalé deux oxydes hydratés V_6O_{14}, 8 H_2O et V_4O_9, 2,66 H_2O. En particulier V_6O_{14}, 8 H_2O serait obtenue, d'après Brierley, par oxydation de V_2O_3 à l'air. Or nous avons observé que dans ces conditions on obtenait une phase *h* plus oxydée $V_2O_{4,80}$, *n* H_2O. Aussi pensons-nous que les phases citées sont en fait des mélanges, ce qui n'a rien de surprenant étant donné que les techniques employées à cette époque ne permettaient pas de vérifier la pureté des phases, ni de déterminer les teneurs en eau avec précision.

Nous avons déjà montré que l'hydrate de Glemser et coll. $V_3O_5(OH_4)$[5] était en fait $(NH_4)_2V_3O_8$-φ[6]. « L'hydroxyde II » des mêmes auteurs ne semble pas non plus pouvoir correspondre à V_3O_7, H_2O.

MAILLE CRISTALLINE. — La microscopie électronique montre des cristaux allongés. La diffraction électronique effectuée sur ces bâtonnets donne des figures variées mais le plus souvent les taches sont disposées selon des losanges. A l'aide d'un étalon interne (film support en or) il a été possible d'attribuer une valeur d_{hkl} relativement précise à certaines taches et réciproquement d'indexer avec sûreté certaines raies du diagramme de poudre. Des essais ont ensuite montré que tout le diagramme X de poudre pouvait être indexé dans le système orthorhombique avec les paramètres.

$$a = 9{,}34 \mp 0{,}04\ \text{Å}, \qquad b = 17{,}0 \mp 0{,}1\ \text{Å}, \qquad c = 3{,}626 \mp 0{,}005.$$

Cependant nous présentons ce résultat *sous toutes réserves* étant donné qu'il n'a pas été obtenu sur un monocristal (tableau).

I.	d_0 (Å).	d_c (Å).	*h k l*.
10....	8,5	8,50	0 2 0
3....	8,2	8,186	1 1 0
2....	6,3	6,287	1 2 0
3....	4,82	4,845	1 3 0
3....	4,67	4,670	2 0 0 (*)
2....	3,60	3,604	2 3 0
10....	3,39	3,380	1 0 1 (*)
4....	3,34	3,335	0 2 1
3....	3,14	3,143	2 4 0 (*)
3....	2,92	2,923	3 2 0
2....	2,90	2,903	1 3 1
1....	2,83	{ 2,833	0 6 0
		{ 2,824	2 1 1
3....	2,73	2,729	3 3 0
1....	2,71	{ 2,714	2 2 1
		{ 2,711	1 6 0
(**)...	2,40	2,397	1 5 1
0,5...	$2{,}38_5$	2,375	2 4 1
0,5...	2,36	2,362	3 0 1 (*)
0,5...	$2{,}33_5$	2,335	4 0 0 (*)
(**)...	2,27	2,276	3 2 1
(**)...	2,24	2,233	0 6 1
(**)...	2,15	{ 2,159	4 3 0
		{ 2,155	2 7 0
(**)...	2,08	2,095	3 6 0
(**)...	2,06	{ 2,072	1 8 0
		{ 2,065	3 4 1
(**)...	2,03	{ 2,046	4 4 0
		{ 2,018	0 7 1
2....	1,915	{ 1,915	3 7 0
		{ 1,913	4 2 1
(**)...	1,88	1,889	0 9 0
(**)...	1,85	{ 1,855	4 3 1
		{ 1,852	2 7 1
		{ 1,851	1 9 0
8....	$1{,}81_3$	1,813	0 0 2 (*)
1....	1,77	.....	. . .
1....			
1....	1,68		
0,5..	$1{,}62_5$		
1....	1,54		
2....	1,51		
1,5..	$1{,}48_5$		

I : intensité estimée sur 10; $d_0 = d$ observé; d_c : d calculé.

(*) Indices déterminées par diffraction électronique.

(**) Raies très faibles et douteuses.

Le plan des taches de diffraction $h0l$ montre que la relation $h0l : h + l = 2n$ est probablement satisfaite; on peut admettre cette condition d'autant plus aisément qu'elle est très générale parmi des composés voisins (*voir* ci-dessous); elle entraînerait que la multiplicité minimale de site soit 2. Le nombre de motifs V_3O_7, H_2O par maille devrait être pair. La masse volumique mesurée par pycnométrie dans l'eau $d = 3{,}26 \mp 0{,}15$ g/cm³ donne avec la maille choisie (V = 577 Å³), un nombre de motifs $Z = 4{,}00 \mp 0{,}20$.

Directions de croissance et orientations préférentielles. — Le fait que les taches $h0l$ soient les plus faciles à observer en diffraction électronique montre que les bâtonnets sont aplatis préférentiellement selon $\vec{b}$. Par ailleurs il n'est pas rare d'observer des diagrammes de diffraction électronique ayant l'allure d'un diagramme de cristal tournant autour de $\vec{c}$. Ceci montre que les cristaux sont allongés selon $\vec{c}$ et peuvent s'assembler en paquets de cristaux parallèles ayant la direction $\vec{c}$ commune.

La couleur des échantillons de F préparés au dessous de 200° est parfois plus claire (vert clair). La diffraction X montre des clichés moins nets; les dimensions des particules sont alors plus petites. Certaines raies sont particulièrement faibles ; ainsi les raies 8,2 (110), 4,82 (130) et 4,67 Å (200) pour lesquelles $l = 0$. Au contraire les raies qui font intervenir le paramètre c sont relativement plus fortes et traduisent que la cristallisation est meilleure dans cette direction.

Comparaison avec d'autres phases oxydées du vanadium. — Avec les paramètres de maille trouvés en particulier avec un paramètre voisin de 3,6 Å, et adjacent à deux angles droits, $V_3O_7H_2O$ s'apparente parfaitement à une série de composés déjà connus du vanadium : V_2O_5 [7], V_3O_7 [8], $V_{12}O_{26}$ [9], des minerais naturels tels que la corvusite [10], la navajoïte [11], la duttonite [12], la « navajoïte-like », la hewettite, la barnesite, la fernandinite, la grantsite [13], la « corvusite-like » [14] des composés synthétiques du type $M_x V_2O_5$, -δ [15], - α, - β, - γ [16], - θ [17], etc. Il n'est malheureusement pas possible de poursuivre les comparaisons structurales en l'absence de monocristaux

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) F. Théobald et J. Bernard, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 60.
(2) F. Théobald, R. Cabala et J. Bernard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1209
(3) T. Toda, K. Kosuge et S. Kachi, *Nippon Kagaku Zasshi*, 87 (12), 1966, p. 1311.
(4) J. T. Brierley, *J. Chem. Soc.*, 49, 1886, p. 30.
(5) O. Glemser et E. Schwarzmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 278, 1955, p. 249.
(6) J. Bernard, F. Théobald et A. Vidonne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, (6), p. 2108.
(7) A. S. T. M. 9-387.
(8) D. Thomas, J. Tudo et G. Tridot, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 183.
(9) F. Aebi, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 8.
(10) E. P. Henderson et F. L. Hess, *Amer. Mineralogist*, 18, 1933, p. 195.

([11]) A. D. WEEKS, M. E. THOMPSON et A. M. SHERWOOD, *Amer. Minéralogist*, 40, 1955, p. 207.
([12]) M. E. THOMPSON, C. H. ROACH et R. MEYROWITZ, *Amer. Mineralogist*, 42, 1957, p. 455.
([13]) M. ROSS, *Amer. Mineralogist.*, 44, 1959, p. 322.
([14]) A. D. WEEKS et M. E. THOMPSON, *U. S. geol. Survey Bull.*, 1009 B, 1954.
([15]) A. CASALOT et M. POUCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3817.
([16]) A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1056.
([17]) P. HAGENMULLER, J. GALY et J. DARRIET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 99.

(Laboratoire de Chimie physique,
32, *rue Mégevand,* 25-*Besançon, Doubs.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une phase oxyfluorée de type spinelle* $Fe_3O_{4-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0{,}50$). Note (*) de MM. **Josik Portier, Jean Claverie, Hervé Dexpert, Roger Olazcuaga** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

La magnétite oxyfluorée $Fe^{2+}_{1+x}Fe^{3+}_{2-x}O_{4-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0{,}50$) dérive de son homologue oxygéné Fe_3O_4 par substitution d'une partie des ions O^{2-} par des ions F^-, la compensation de charge cationique étant assurée par le remplacement partiel des ions Fe^{3+} par des ions Fe^{2+}. La variation thermique de l'aimantation à saturation montre que les ions Fe^{2+} introduits se placent en sites B. Les mesures de conductivité confirment indirectement un certain nombre d'hypothèses antérieures relatives à Fe_3O_4.

Des mémoires antérieurs signalent la préparation et la détermination au laboratoire de nouveaux oxyfluorures à structure rutile (1), fluorine [(2), (3)], grenat (4) ou perovskite (5). Nous avons étendu cette étude au cas des spinelles. Cette Note est relative à un oxyfluorure dérivé de la magnétite Fe_3O_4.

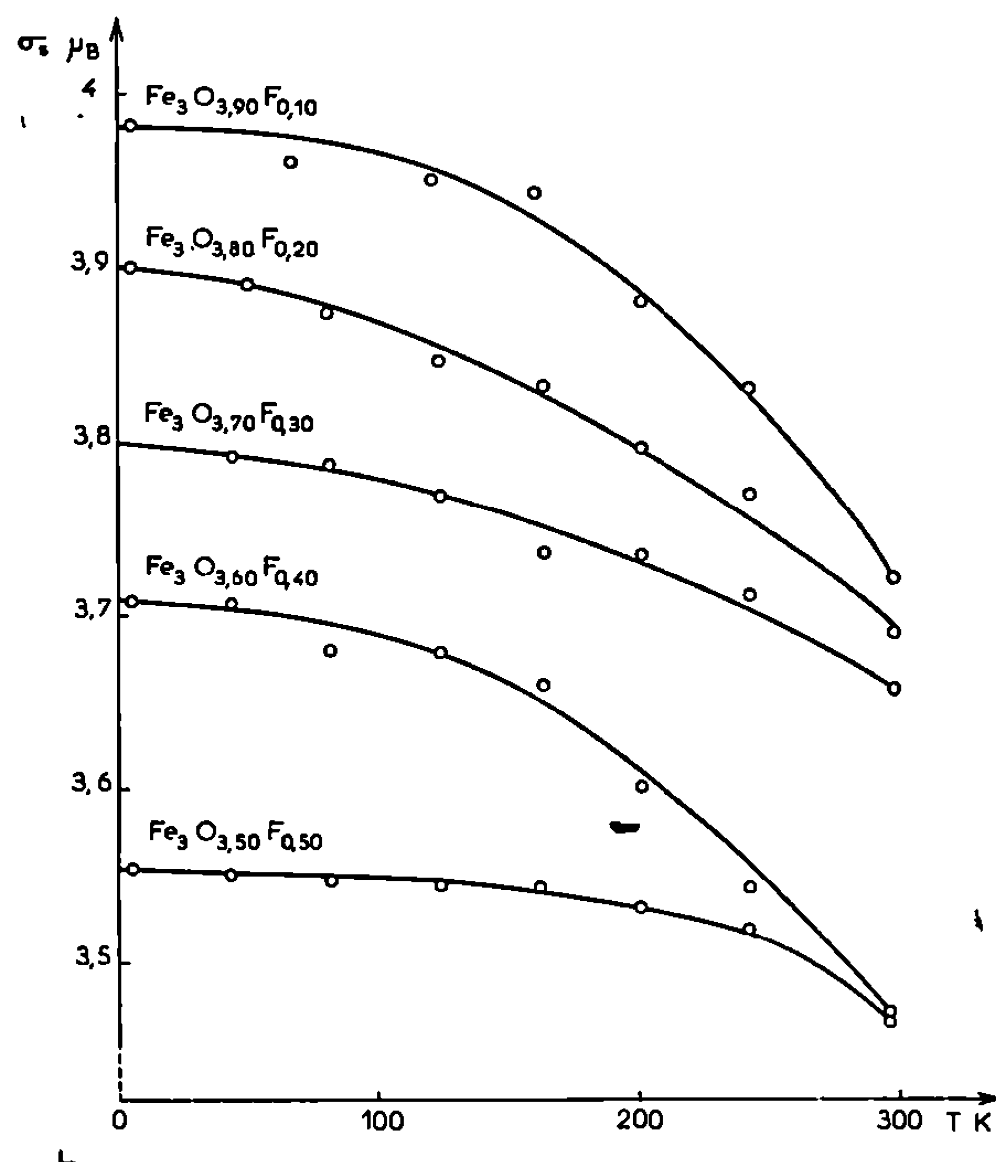


Fig. 1.

Le premier spinelle oxyfluoré de formule $Cu_{1+x}Fe_{2-x}O_{4-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 1$), a été signalé par Robbins, Lerner et Banks (6). Plus récemment Schieber a obtenu des spinelles lacunaires $M^{2+}_a Fe^{2+}_b Fe^{3+}_c \square_d O_{3,3}F_{0,7}$ par action de Fe_2O_3 sur un fluorure divalent MF_2 (M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn) (7).

En 1964 Chamberland a préparé des oxyfluorures stœchiométriques $M^{2+}Fe^{2+}Fe^{3+}O_3F$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) ([8]), tandis que Okazaki, Hirota et Neichi s'intéressaient plus spécialement aux propriétés magnétiques de la série $M^{2+}_{1-x}Li^{+}_{x}Fe^{3+}_{2}O_{4-x}F_{x}$ ($0 \leqq x \leqq 1$ et M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni) ([9]). Le terme extrême de cette série $LiFe_2O_3F$ n'a toutefois pas pu être retrouvé par Harrison et Lang, qui en ont démenti l'existence ([10]). Les mesures physiques effectuées sur les produits obtenus étaient fragmentaires, voire inexistantes pour certains.

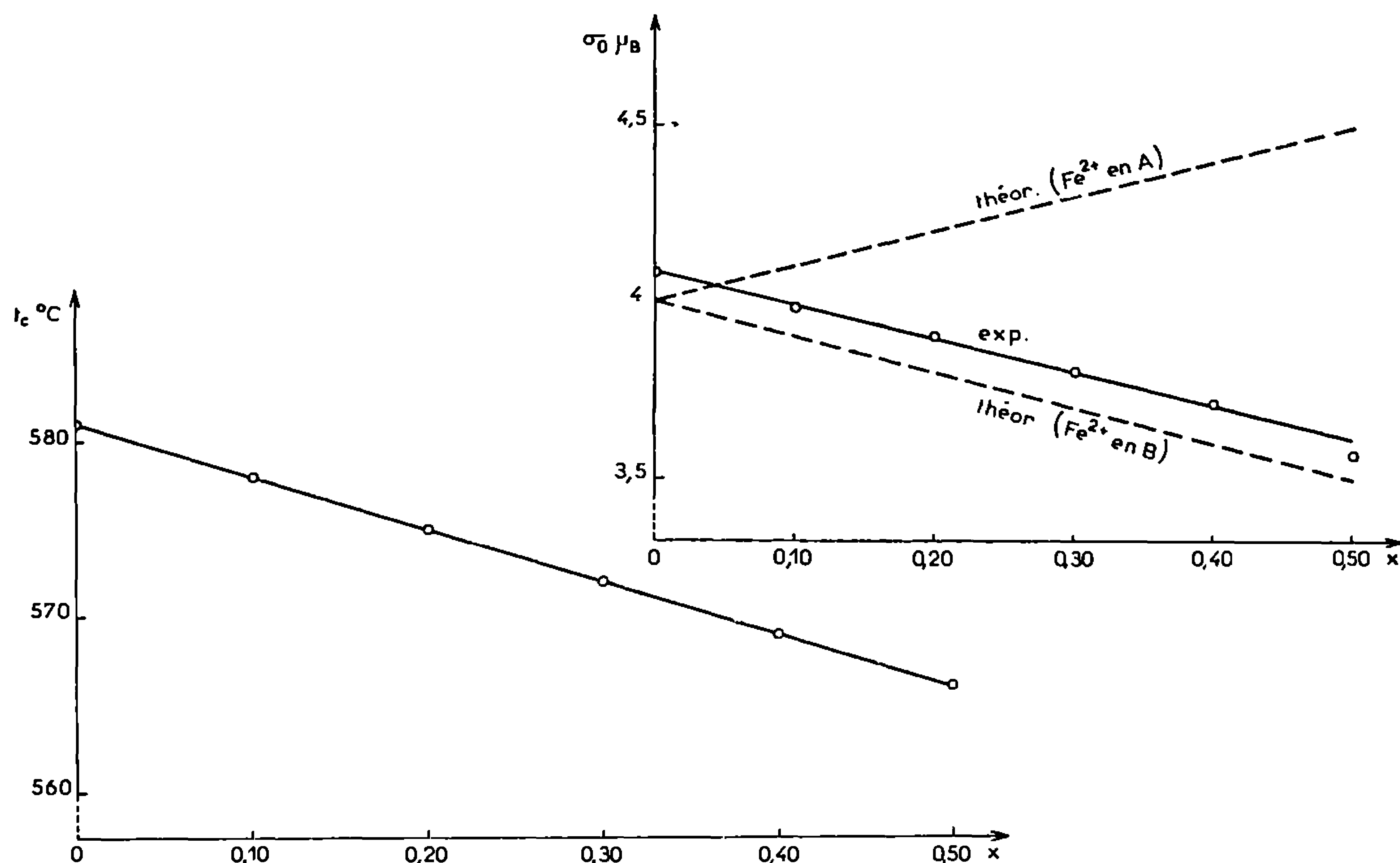


Fig. 2 et 3.

La magnétite, dont les propriétés physiques sont bien connues, nous a semblé le point de départ le plus favorable pour l'étude d'une substitution oxygène-fluor. La compensation de charge cationique est obtenue par passage du fer du degré d'oxydation 3 + au degré 2 +, conformément à la formule $Fe^{2+}_{1+x}Fe^{3+}_{2-x}O_{4-x}F_{x}$.

PRÉPARATION ET ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Les échantillons sont obtenus après broyage intime en proportions stœchiométriques d'oxyde Fe_2O_3, de wustite, de fer et de fluorure ferreux FeF_2. Les réactions sont effectuées à 1200°C en tubes scellés de platine. Après 15 h de traitement, le tube est trempé à l'air. L'étude radiocristallographique montre que la phase de type spinelle apparaît seule pour $0 \leqq x \leqq 0{,}50$. Au-delà de la composition limite $Fe_3O_{3,50}F_{0,50}$ le spectre X indique la présence de wustite et de fluorure ferreux résiduels. La phase Fe_3O_3F obtenue par Chamberland sous pression n'a donc pas été retrouvée : son spectre X semble

d'ailleurs correspondre à un mélange de spinelle oxyfluoré, de wustite et de FeF_2 [8].

La substitution entraîne une variation du paramètre, avec un écart positif à la loi de Végard :

x	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
a (Å)	8,392	8,411	8,413	8,414	8,414	8,416

L'accroissement du paramètre résulte de la diminution des charges, l'écart à la linéarité de la variation simultanée du paramètre d'oxygène u qui passe de 0,379 pour Fe_3O_4 à 0,377 pour $Fe_3O_{3,50}F_{0,50}$.

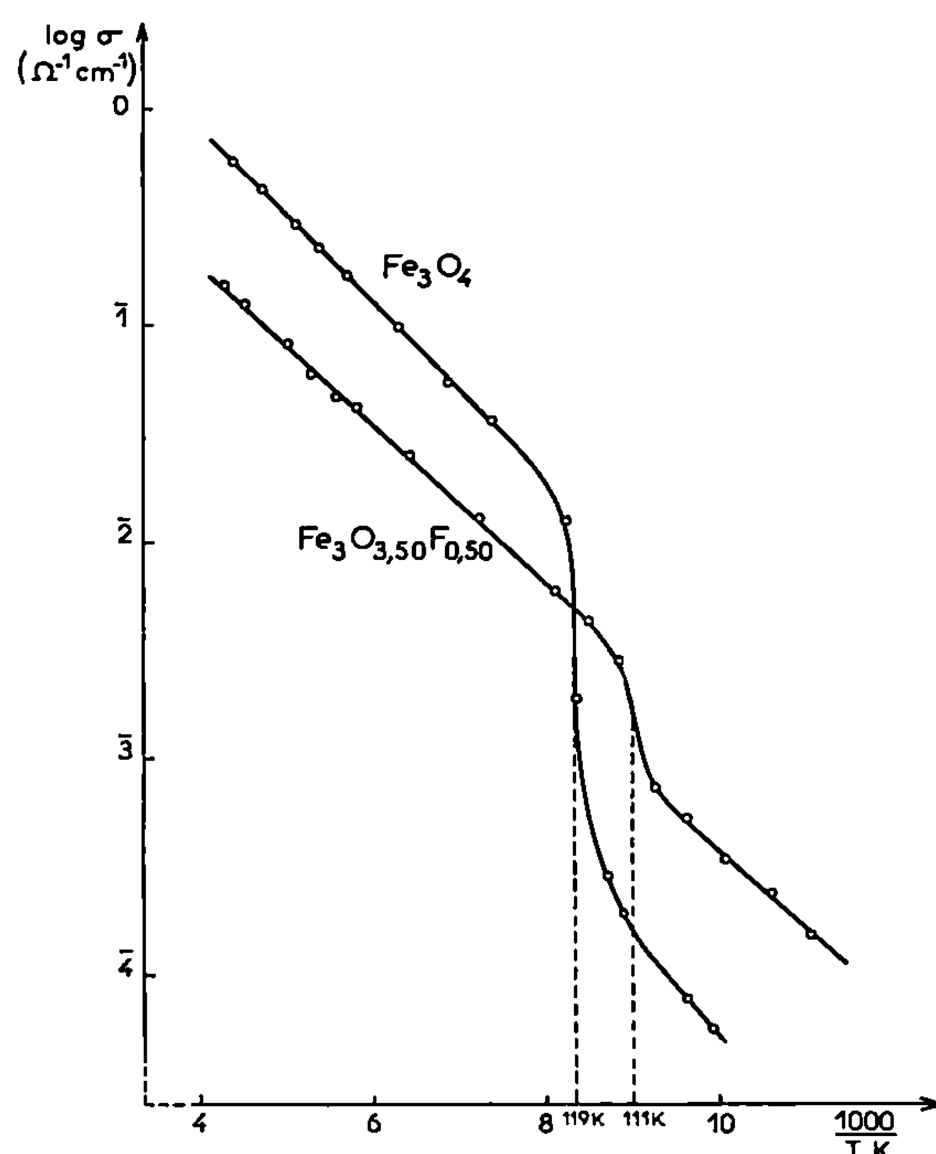


Fig. 4.

Étude magnétique. — L'aimantation spontanée a été mesurée entre 4,2 et 300 K dans un champ magnétique atteignant 22 kOe (*fig.* 1). Dans la mesure où la substitution ne modifie pas l'orientation des moments (couplages ferromagnétiques en sites B, couplages antiferromagnétiques entre sous-réseaux A et B) et en attribuant aux ions à spins élevés Fe^{3+} et Fe^{2+} des moments à saturation de 5 et de $4\,\mu_B$, le moment à saturation résultant correspondra à $(4-x)\,\mu_B$ dans le cas où le fer divalent formé occupera les sites octaédriques et à $(4+x)\,\mu_B$ dans le cas où il se placera en sites tétraédriques. L'expérience tranche nettement en faveur d'une substitution en sites B (*fig.* 2).

La substitution entraîne un abaissement de la température d'ordre magnétique qui résulte à la fois de la charge décroissante du fer et du remplacement de l'oxygène par le fluor moins polarisable (*fig.* 3).

ÉTUDE ÉLECTRIQUE. — Les mesures de conductivité ont été effectuées entre 80 et 300 K (*fig.* 4). Dans Fe_3O_4, les sites B sont occupés par un nombre égal d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+}, propriété qui favorise la conduction par sauts et justifie la valeur élevée de la conductivité [11]. Les distances Fe-Fe (~ 3 Å) étant très courtes, puisque les octaèdres de coordinence ont des arêtes communes, on peut prévoir que les sauts de porteurs s'effectuent directement et que les anions n'interviennent pas dans le mécanisme de conduction. Ce schéma est confirmé par le fait qu'au-dessus du point de transformation situé à 111 K $Fe^{3+}[Fe^{2+}_{1,50}Fe^{3+}_{0,50}]O_{3,50}F_{0,50}$ est moins conducteur que Fe_3O_4 sans que soit modifiée l'énergie d'activation. Cette conclusion est à rapprocher de celle formulée par Verwey [12] lors de l'étude des solutions solides qui se forment entre Fe_3O_4 et $Fe_2O_3\gamma$: la conductivité diminue lorsque décroît la probabilité de trouver côte à côte un ion Fe^{2+} et un ion Fe^{3+}.

Le point de transformation cubique $\rightleftharpoons$ orthorhombique de la magnétite est abaissé de 119 à 111 K pour $x = 0{,}50$. Bickford [13] a montré qu'en dessous de ce point les couplages Fe^{2+}-Fe^{3+} au sein du sous-réseau B étaient antiferromagnétiques. Il est compréhensible que l'affaiblissement de ces couplages entraîne une diminution de la température de transition.

Ce travail est étendu actuellement à l'étude de ferrites de nickel et de zinc oxyfluorés [14].

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) P. HAGENMULLER, J. PORTIER, J. CADIOU et R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4768.

(2) J. GRANNEC, J. PORTIER, R. VON DER MÜHLL, G. DEMAZEAU et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 185.

(3) J. PORTIER, B. TANGUY, A. MORELL et M. POUCHARD, *Les éléments des terres rares*, C. N. R. S., 1970.

(4) J. PORTIER, B. TANGUY, A. MORELL, R. PAUTHENET, R. OLAZCUAGA et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 821.

(5) G. DEMAZEAU, J. GRANNEC, A. MARBEUF, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 987.

(6) M. ROBBINS, S. LERNER et E. BANKS, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 759.

(7) M. SCHIEBER, *J. Appl. Phys.*, 35-3, 1964, p. 1072.

(8) L. CHAMBERLAND, Brevet U. S. n° 396.355, 1964.

(9) C. OKAZAKI, E. HIROTA et Y. NEICHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 1966, p. 199.

(10) F. W. HARRISON et G. K. LANG, *J. Phys. Soc. Japan*, 25, 1968, p. 1609.

(11) L. G. VAN UITERT, *Proc. I. R. E.*, 44, 1956, p. 1294.

(12) E. J. W. VERWEY et P. W. HAAIJMAN, *Physica*, 8, 1941, p. 979.

(13) L. R. BICKFORD Jr, J. M. BROWNLOW et R. F. PENOYER, *Proc. Inst. Elec. Engrs.* (London), 104 B, suppl. n° 5, 1957, p. 238.

(14) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

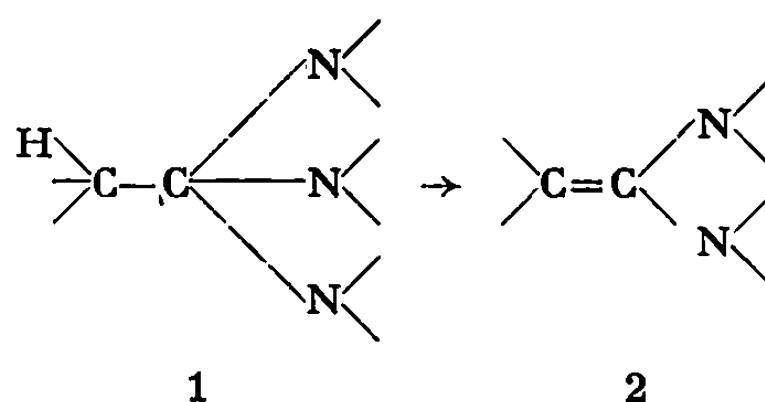
(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation du tris-(diméthylamino)méthane à partir des orthoformiates.* Note (*) de Mlle **Thérèse Cuvigny** et M. **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

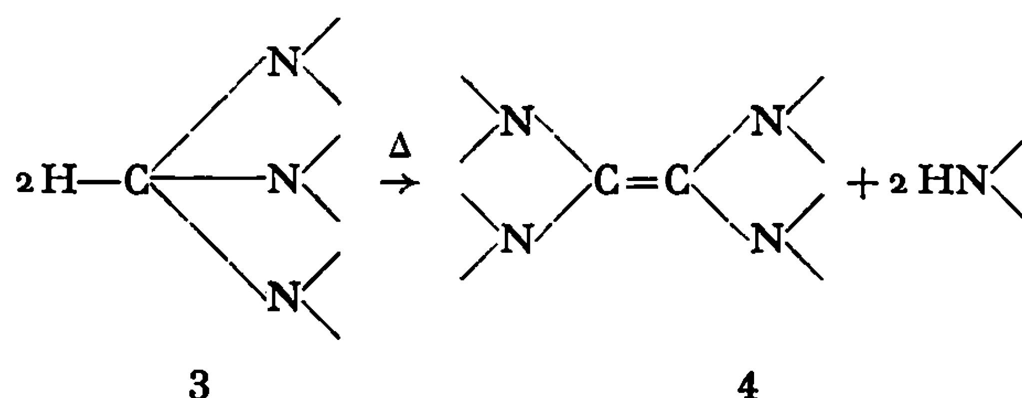
L'emploi de $LiNMe_2$ a permis la préparation du tris-(diméthylamino)méthane : *a.* par une méthode simplifiée utilisant le DMF et $Ti(NMe_2)_4$ créé *in situ*; *b.* par une méthode originale au départ de l'orthoformiate de méthyle.

Les recherches sur les orthoamides, contrairement à celles sur les orthoesters, sont relativement récentes.

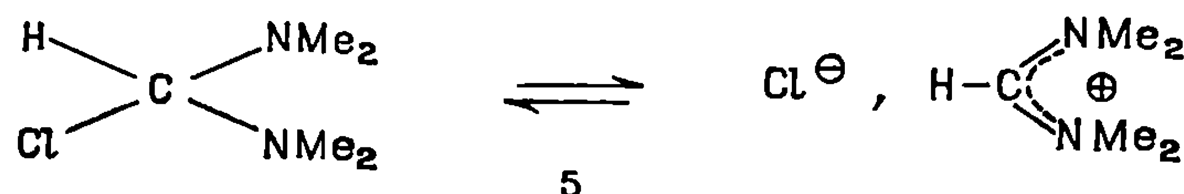
Les orthoamides possédant un H en β de l'azote 1 n'ont pas été décrits, à notre connaissance; ils doivent se décomposer aisément en aminals de cétène 2 ;



Par contre, les orthoformamides 3 se montrent plus stables et sont isolables. Par décomposition thermique ils conduisent cependant aux tétrakis-(dialcoylamino)éthylènes 4 :

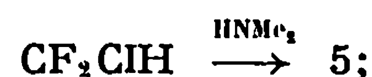


La préparation de 3 passe par les sels (généralement les chlorures) de tétraméthylaminoformamidiniums 5.



Ceux-ci ont été obtenus par diverses méthodes :

a. action d'un excès d'amine sur un haloforme (1) :


$$CF_2ClH \xrightarrow{HNMe_2} 5;$$

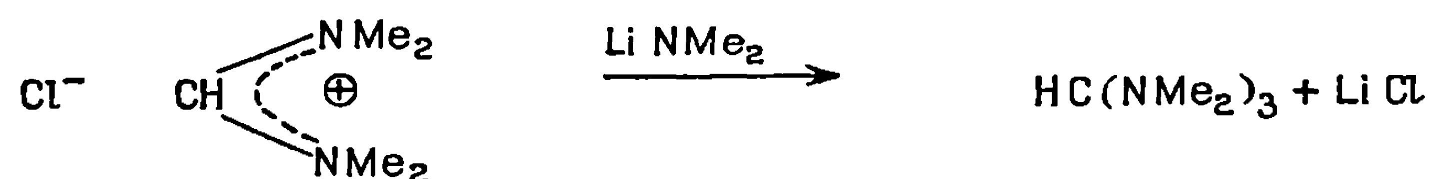
b. à partir du diméthylformamide (DMF) selon la technique d'Arnold [2] :



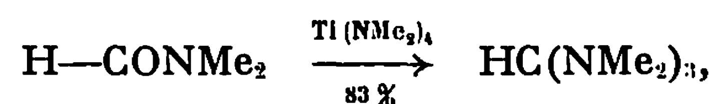
$$H—CONMe_2 + ClCONMe_2 \rightarrow CO_2 + 5 ;$$

c. ou selon la méthode de Bredereck [3] qui fait appel à diverses orthoformes intermédiaires.

Le traitement de 5 par un amidure conduit alors à 3 [4] :

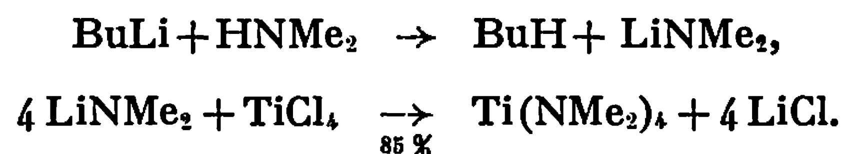


Récemment, l'emploi du tétrakis(diméthylamino)titane a permis de passer directement, et avec de bons rendements, du DMF au tris-(diméthylamino)méthane 3 [5] :



$$H—CONMe_2 \xrightarrow[83\ \%]{Ti(NMe_2)_4} HC(NMe_2)_3,$$

la préparation de $Ti(NMe_2)_4$ se faisant selon



$$BuLi + HNMe_2 \rightarrow BuH + LiNMe_2,$$
$$4\,LiNMe_2 + TiCl_4 \xrightarrow[85\ \%]{} Ti(NMe_2)_4 + 4\,LiCl.$$

Ces opérations peuvent être simplifiées par suppression de la préparation de BuLi et de l'isolement de $Ti(NMe_2)_4$ en utilisant $LiNMe_2$ obtenu selon notre procédé [[6], [7]].

En *une* opération on obtient le tris(diméthylamino)méthane avec un rendement de 76 % à partir du DMF.

MODE OPÉRATOIRE. — On agite sous argon entre — 20 et — 0°, jusqu'à disparition du lithium, un mélange de 0,4 mol de diméthylamine, 0,4 mol de HMPT, 80 g de benzène et 0,4 at-g de lithium martelé. On ajoute à — 20°, 0,1 mol de tétrachlorure de titane, revient à température ambiante et maintient l'agitation 3 h. On introduit alors 0,1 mol de DMF et agite 15 h à température ambiante. On distille directement sous vide en « piégeant » les produits volatils, jusqu'au point d'ébullition du HMPT. On rectifie le contenu du piège.

La transformation aisée de $Si(OEt)_4$ en $EtOSi(NMe_2)_3$ par action de $LiNMe_2$ [8] nous a suggéré l'idée d'utiliser les orthoformiates $HC(OR)_3$ pour accéder à $HC(NR_2)_3$.

La réaction



$$HC(OR)_3 \xrightarrow{3\,LiNR_2} 3\,ROLi + HC(NR_2)_3$$

se fait aisément et constitue une préparation originale des orthoformamides. La technique est particulièrement simple avec $LiNMe_2$; le tris-(diméthyl-

amino)méthane est isolé directement par distillation sous vide; l'alcoolate lithien a été caractérisé selon



MODE OPÉRATOIRE. — On prépare comme ci-dessus, en présence de 0,1 mol d'orthoformiate de méthyle, 0,30 mol de diméthylamidure de lithium. On agite 15 h à température ambiante, porte à 50° environ 15 mn et distille sous vide en « piégeant » les produits volatils jusqu'au point d'ébullition du HMPT. Le contenu du piège, rectifié, fournit le tris-(diméthylamino)méthane. On peut caractériser l'alcoolate lithien en ajoutant au résidu de la distillation un halogénure qui fournit un éther après traitement habituel.

Les résultats des divers essais sont consignés dans le tableau suivant où il apparaît que l'orthoformiate de méthyle donne les meilleurs rendements.

TABLEAU.

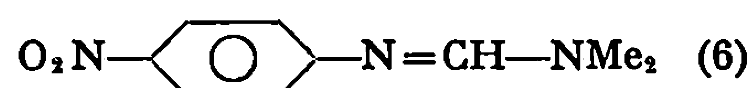
N° essai.	Réactif.	Température (°C).	Rapport $\frac{HC(OR)_3}{LiNMe_2}$.	$HC(NMe_2)_3$ Rdt %.
1	$HC(OMe)_3$	20	1/3	63
2	»	20	1,25/3	44
3	»	20	1/4	22
4	»	50 (2 h)	1/3	62
5	$HC(OEt)_3$	20	1/3	45
6	»	50 (3 h)	1/3	40

Le tris-(diméthylamino)méthane présente les constantes suivantes : $É_{15}$ 41°; n_D^{23} 1,4370.

Spectre RMN : δ(TMS) (10^{-6}), $>NCH_3$: 2,30; $HC\lessdot$: 3,0.

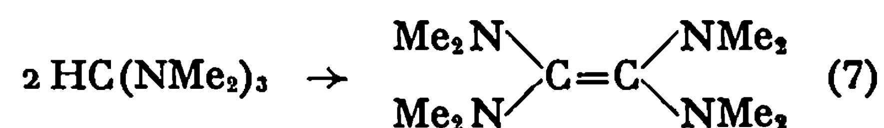
Rapport des protons : 18/1 (en accord avec les données de la littérature [(4), (5)]).

Il a été, en outre, transformé en N, N-diméthyl N′ *p*-nitrophénylformamidine (6) selon Bredereck (4a) :



F 81-82° en accord avec la littérature.

La décomposition thermique du tris-(diméthylamino)méthane conduit au tétrakis (diméthylamino)éthylène (7) :



La durée du chauffage est variable selon les auteurs : 2 h à reflux sous azote (9) ou 72 h à 150-190° (10).

Nous l'avons obtenu avec un rendement de 60 % en maintenant le tris-diméthylaminométhane 30 h à reflux. $É_{15}$ 80°; n_D^{23} 1,4770.

Le tétrakis-(diméthylamino)éthylène peut être préparé directement à partir du trifluorochloroéthylène [(11), (12)] avec un rendement de 54 à 60 % :



$$F_2C=CFCl \xrightarrow{HNMe_2} (Me_2N)_2C=C(NMe_2)_2.$$

Il présente une forte chimiluminescence à l'air (11). Son fort caractère donneur d'électrons [(12), (13)] en fait une base forte et un réducteur puissant (12).

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) N. Wiberg et J. W. Buchler, *Z. Naturforsch.*, 19 *b* (10), 1964, p. 953.
(2) Z. Arnold, *Collect. czechoslov. chem. Comm.*, 24, 1959, p. 760.
(3) H. Bredereck, F. Effenberger, Th. Brendle et H. Muffler, *Ber. Chem. Ges.*, 101, 1968, p. 1885.
(4) (*a*) H. Bredereck, F. Effenberger et Th. Brendle, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 5, 1966, p. 132; (*b*) H. Bredereck, G. Simchen et H. U. Schenck, *Ber. Chem. Ges.*, 101, 1968, p. 3058.
(5) H. Weingarten et W. A. White, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2875.
(6) H. Normant, Th. Cuvigny et D. Reisdorf, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 521.
(7) Th. Cuvigny et H. Normant, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1398.
(8) Th. Cuvigny et H. Normant, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1400.
(9) H. Bredereck, F. Effenberger et H. J. Bredereck, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 5, 1966, p. 971.
(10) H. Weingarten et W. A. White, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3427.
(11) R. L. Pruett et coll., *J. Amer, Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3646.
(12) N. Wiberg et J. W. Buchler, *Z. Naturforsch.*, 19 *b* (1), 1964, p. 5.
(13) N. Wiberg et J. W. Buchler, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 1, 1962, p. 406.

(Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de l'Université
de Paris,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition radicalaire de thiols sur quelques composés allyliques en présence de peroxyde de diterbutyle comme agent amorceur.* Note (*) de MM. **Jean-François Pallaud** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette Note, les auteurs étudient la réaction d'addition de certains thiols : acide thioglycolique, thioglycolate de méthyle, acide thiolactique, thioglycol, thiophénol, sur les composés allyliques suivants : allyl-1 méthoxy-4 benzène, allyl-1 éthoxy-4 benzène, allyl-1 méthyl thio-4 benzène, allyl-1 éthyl thio-4 benzène, en présence de peroxyde de diterbutyle. Ils obtiennent avec des rendements moyens les composés d'addition radicalaire attendus.

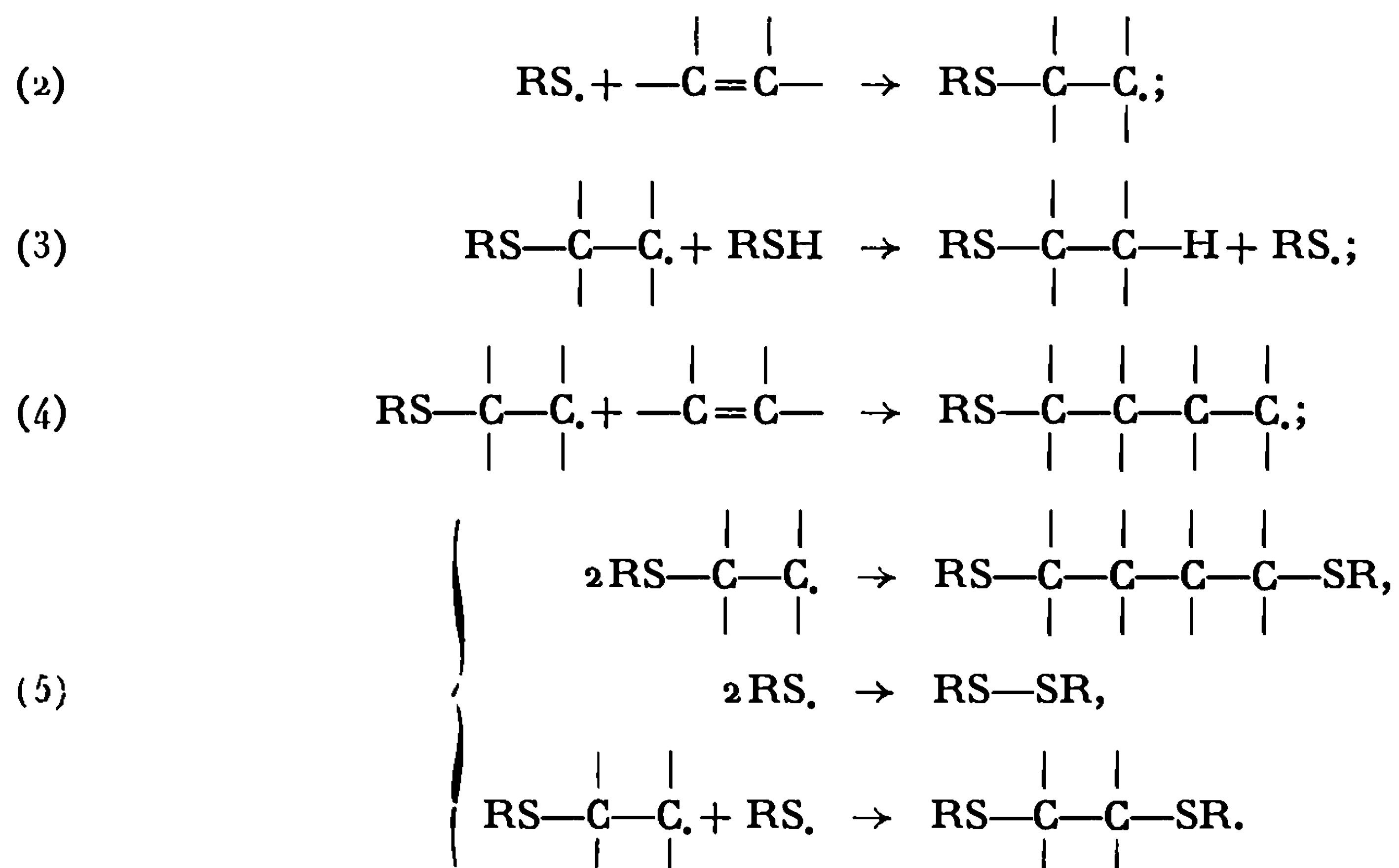
Parmi les nombreuses molécules organiques capables de se fixer sur la liaison éthylénique des oléfines, les thiols s'additionnent, avec en général de bons rendements. Les amorceurs le plus souvent utilisés sont le rayonnement ultraviolet, parfois la lumière solaire ou bien des peroxydes organiques. Cette propriété fut mise en évidence pour la première fois par Ashworth et Burkhart [1] qui réussirent à fixer le thiophénol sur la liaison éthylénique du styrolène. Ces auteurs observèrent en outre, que la lumière du soleil augmentait sensiblement la vitesse de réaction. Ils admirent, pour expliquer ce fait, la production de radicaux libres intervenant transitoirement dans la réaction. Plus tard, Kharasch et de Mayo [2] mirent en évidence l'effet amorceur des peroxydes. On peut proposer le mécanisme suivant :



(1) Amorçage : RSH $\xrightarrow{\text{amorceur}}$ RS.

Les radicaux thiyles, porteurs d'une grande énergie, sont susceptibles de réagir sur la double liaison, évitant la formation de radicaux libres allyliques, à structure résonnante.

On observe les réactions suivantes :



(2) RS. + —C=C— → RS—C—C. ;

(3) RS—C—C. + RSH → RS—C—C—H + RS. ;

(4) RS—C—C. + —C=C— → RS—C—C—C—C. ;

(5) 2RS—C—C. → RS—C—C—C—C—SR,
2RS. → RS—SR,
RS—C—C. + RS. → RS—C—C—SR.

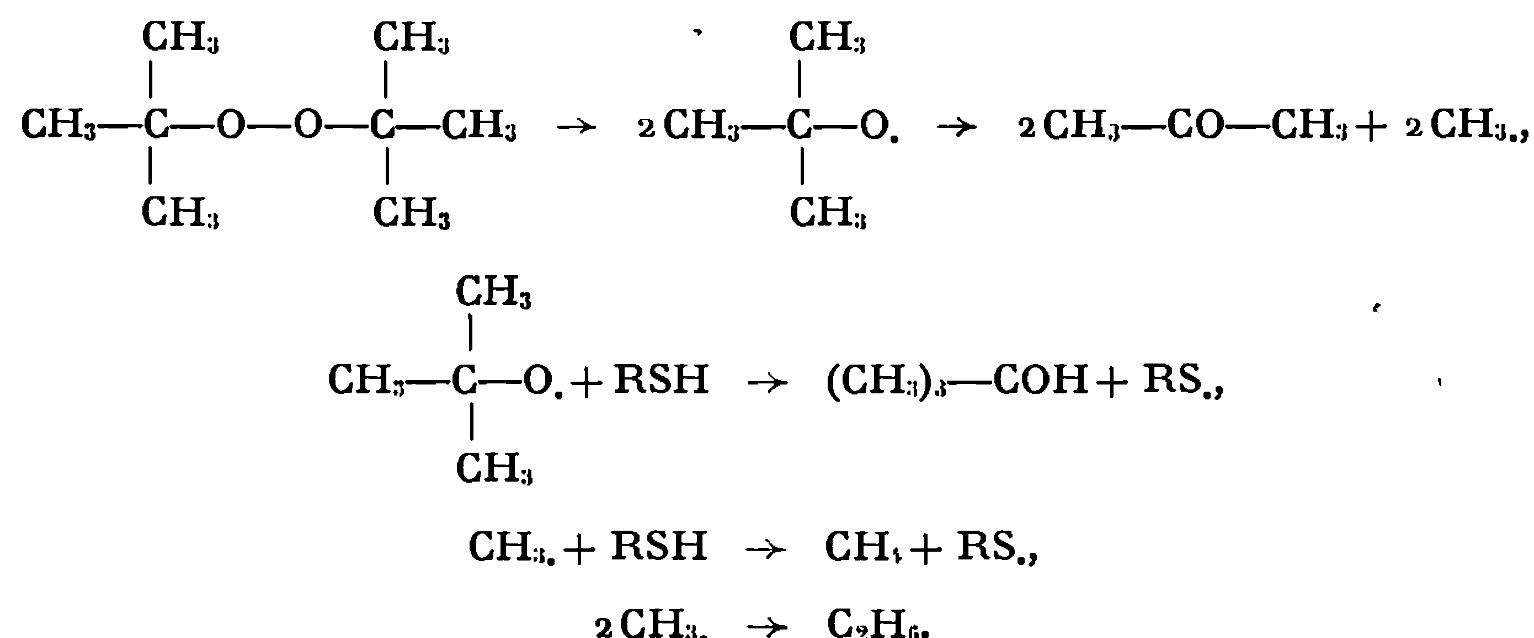
La réaction (4) de propagation ne paraît pas très importante. On n'a observé qu'une très faible quantité de télomères et de polymères. Les réactions (5) sont des réactions de terminaison.

L'amorçage s'effectue par la production de radicaux thiyles par arrachement d'hydrogène,



$$X. + RSH \rightarrow RS. + XH.$$

Cette réaction est déclenchée par les radicaux libres fournis par la thermolyse de peroxydes. Nous avons utilisé le peroxyde de diterbutyle qui, par dissociation thermique, fournit des radicaux libres méthyles



$$(CH_3)_3C{-}O{-}O{-}C(CH_3)_3 \rightarrow 2\,(CH_3)_3C{-}O. \rightarrow 2\,CH_3{-}CO{-}CH_3 + 2\,CH_3.,$$

$$(CH_3)_3C{-}O. + RSH \rightarrow (CH_3)_3{-}COH + RS.,$$

$$CH_3. + RSH \rightarrow CH_4 + RS.,$$

$$2\,CH_3. \rightarrow C_2H_6.$$

Si de nombreux travaux ont été effectués sur l'addition de radicaux thiyles sur les chaînes vinyliques, à notre connaissance, la littérature ne mentionne que très peu de résultats sur l'addition de ces derniers sur des chaînes allyliques.

Nous avons utilisé les composés allyliques suivants : allyl-1 méthoxy-4 benzène, allyl-1 éthoxy-4 benzène, allyl-1 méthyl-thio-4 benzène, allyl-1 éthyl-thio-4 benzène; ainsi que les thiols suivants : acide thioglycolique, thioglycolate de méthyle, acide thiolactique, thioglycol, thiophénol.

Les composés d'addition obtenus sont consignés dans les tableaux suivants :

Additions sur l'allyl-1 méthoxy-4 benzène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	n_D (°C).	Rdt %.
Acide (*p*-méthoxy-phényl-3 propyl)-1 thio-éthanoïque	$220/_{0,9}$	55	–	50
(*p*-méthoxy-phényl-3 propyl)-1 thio-éthanoate de méthyle	$166/_{1,5}$	–	$1,5390_{22}$	51
Acide (*p*-méthoxy-phényl-3 propyl)-1 thio-2 propanoïque	$192/_{0,2}$	–	$1,5471_{24}$	40
(*p*-méthoxy-phényl-3 propyl)-1 thioéthanol	$170\text{-}174/_{0,3}$	–	$1,5560_{24}$	39
(*p*-méthoxy-phényl-3 propyl)-1 thiobenzène	$166\text{-}170/_{0,2}$	21	$1,6070_{25}$	42

Additions sur l'allyl-1 éthoxy-4 benzène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	F(°C).	n_D(°C).	Rdt %.
Acide (*p*-éthoxy-phényl-3 propyl)-1 thio-éthanoïque	$220/_{0,2}$	–	$1,5453_{24}$	35
(*p*-éthoxy-phényl-3 propyl)-1 thio-éthanoate de méthyle	$170\text{-}172/_{0,4}$	–	$1,5320_{24}$	70
Acide (*p*-éthoxy-phényl-3 propyl)-1 thio-2 propanoïque	$193/_{0,3}$	48	–	40
(*p*-éthoxy-phényl-3 propyl)-1 thioéthanol	$180\text{-}182/_{0,2}$	–	$1,5491_{24}$	35
(*p*-éthoxy-phényl-3 propyl)-1 thiobenzène	$178\text{-}180/_{0,4}$	21	$1,5858_{24}$	85

Additions sur l'allyl-1 éthylthio-4 benzène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	F(°C).	n_D(°C).	Rdt %.
Acide (*p*-éthyl-thio-phényl-3 propyl)-1 thio-éthanoïque	–	37	$1,5738_{37}$	44
(*p*-éthyl-thio-phényl-3 propyl)-1 éthanoate de méthyle	$190/_{0,5}$	–	$1,5620_{25}$	68
Acide (*p*-éthyl-thio-phényl-3 propyl)-1 thio-2 propanoïque	$213\text{-}214/_{0,2}$	–	$1,5690_{25}$	45
(*p*-éthyl-thio-phényl-3 propyl)-1 thioéthanol	$190\text{-}192/_{0,1}$	–	$1,5818_{25}$	54
(*p*-éthyl-thio-phényl-3 propyl)-1 thiobenzène	$196\text{-}197/_{0,2}$	31,5	$1,6083_{35}$	49

Additions sur l'allyl-1 méthylthio-4 benzène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	F(°C).	n_D(°C).	Rdt %.
Acide (*p*-méthyl-thio-phényl-3 propyl)-1 thio-éthanoïque	–	69,5	–	39
(*p*-méthyl-thio-phényl-3 propyl)-1 éthanoate de méthyle	$180\text{-}181/_{0,3}$	–	$1,5710_{24}$	44
Acide (*p*-méthyl-thio-phényl-3 propyl)-1 thio-2 propanoïque	$210\text{-}212/_{0,2}$	54	–	40
(*p*-méthyl-thio-phényl-3 propyl)-1 thioéthanol	$192/_{0,9}$	–	$1,5950_{20}$	31
(*p*-méthyl-thio-phényl-3 propyl)-1 thiobenzène	$184/_{0,1}$	31,5	$1,6083_{35}$	30

Partie expérimentale. — Les dérivés allyliques des méthoxybenzène, éthoxybenzène, méthylthiobenzène, éthylthiobenzène, ont été préparés par la méthode de Tiffeneau, en présence de tétrahydrofuranne utilisé comme solvant et en utilisant le procédé dit « du magnésien inversé » (le magnésien est siphonné sous azote et ajouté goutte à goutte.

Réactions d'addition. — Un mélange de 1/20 de molécule de dérivé allylique, 1/20 de molécule de thiol et de 0,006 molécule de peroxyde de diterbutyle est chauffé à reflux 3 h. Après refroidissement on traite par

une solution aqueuse d'une petite quantité d'hydrosulfite de sodium afin d'éliminer le peroxyde qui n'aurait pas été décomposé. La solution organique est décantée, séchée, et soumise à une distillation fractionnée afin d'isoler le composé d'addition. Le résidu contenant un peu de télomères est en général très faible. La pureté des composés isolés a été contrôlée par l'analyse élémentaire et l'examen des spectres d'adsorption dans l'infrarouge.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) F. Ashworth et G. N. Burkhardt, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 1791.
(2) M. S. Kharasch, A. T. Read et F. R. Mayo, *Chemistry and Industry*, 57, 1938, p. 752.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
Faculté des Sciences de Paris,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes de* Phelline billiardieri (*Ilicacées*). Note (*)
de Mmes **Hoang Nhu Mai**, **Nicole Langlois**, MM. **Bhupesh C. Das** et **Pierre Potier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les deux alcaloïdes majoritaires 1 et 2 isolés de *Phelline billiardieri* constituent les premiers exemples d'alcaloïdes du groupe de l'homoérythroïdine.

L'isolement de divers alcaloïdes dérivant, par couplage oxydatif, de précurseurs phényléthyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléiques, a récemment suscité un grand intérêt [(1), (2)]; en particulier, les alcaloïdes isolés de *Schelhammera pedunculata* (Liliacées) [(3), (4)] et de *Phelline comosa* (Ilicacées) (5) constituent les premiers membres du nouveau groupe de l'homoérythrinane. L'examen chimique d'une autre espèce de *Phelline* récoltée en Nouvelle-Calédonie a permis d'isoler les premiers membres d'alcaloïdes du groupe de l'homoérythroïdine.

Les constituants alcaloïdiques sont extraits de la manière habituelle (Rdt : environ 6,7 g/kg de plante sèche). Les composés majoritaires 1, F 133°, $[\alpha]_D + 140°$ ($CHCl_3$) et 2, F_{inst} 186-188°, $[\alpha]_D + 143°$ ($CHCl_3$) répondent respectivement aux formules brutes $C_{17}H_{23}NO_3$ (M^+ 289) et $C_{16}H_{21}NO_3$ (M^+ 275).

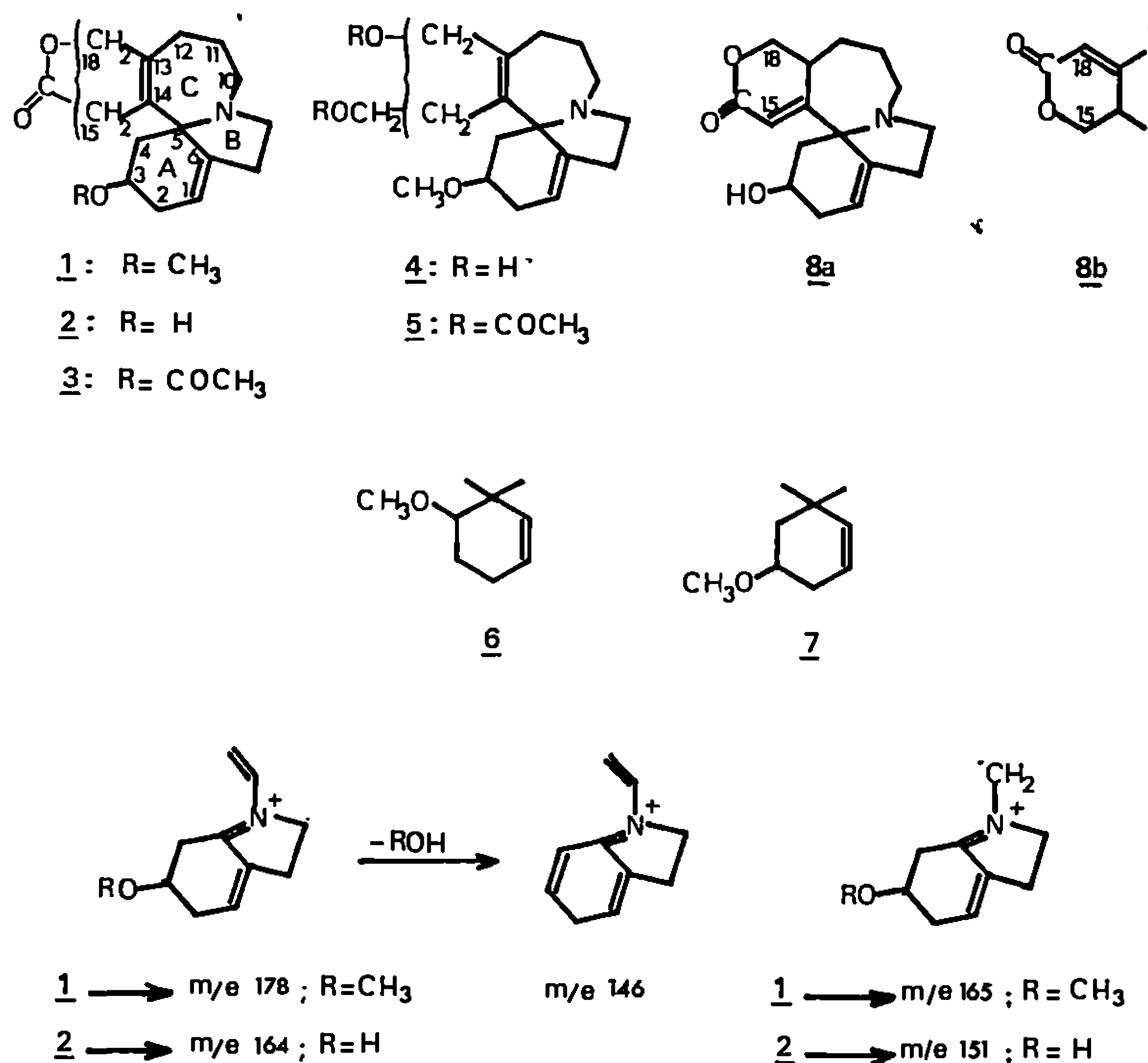
Les spectres de RMN indiquent, dans chaque composé, l'absence de proton aromatique et la présence d'une double liaison trisubstituée; le spectre de 1 montre l'existence d'un groupe méthoxyle, celui de 2 la présence d'un groupe hydroxyle deutériable par échange avec D_2O [dérivé O-acétylé 3, F 130-131°, M^+ 317, RMN singulet (3 H) à $\delta = 2,04.10^{-6}$].

Les spectres infrarouges de 1 et 2 présentent une bande d'absorption à 1745 cm^{-1}, attribuable à une δ ou ε-lactone. L'existence de cette fonction lactone est encore confirmée par la réduction de l'alcaloïde 1 par $LiAlH_4$ qui conduit quantitativement au diol 4, F 162°, M^+ 293, ν_{max} (nujol), 3 450 cm^{-1} [diacétate 5, M^+ 377, ν_{max} (nujol), 1743 cm^{-1}, RMN deux singulets de 3 H à $\delta = 2,03$ et $2,07.10^{-6}$].

La spectrométrie de masse fournit des informations concernant la structure du squelette de 1 : la présence d'un pic à m/e = M-58 (30 % du pic de base) suggère une position relative du groupe méthoxyle et de la liaison éthylénique représentée par les formules partielles 6 ou 7 (rétro-Diels), l'intensité du pic à m/e = M-31 étant un argument en faveur de la formule 7 démontrée plus loin. D'autre part, on observe les pics à m/e 178 (pic de base), 165 et 146 pour 1, à m/e 164, 151 et 146 pour 2 caractéristiques des deux types de fragmentation du cycle C des composés du groupe de l'homoérythrinane ayant une double liaison en position 1,6 [(4), (5)]. Ces fragmentations semblent particulières aux alcaloïdes dont le cycle C comporte

7 atomes puisqu'on ne les observe pas dans le spectre de la dihydroérysodine, par exemple ([6]).

Ceci vient donc à l'appui d'une structure δ-lactonique pour 1 et 2. La présence de six chaînons dans le cycle lactonique de 2 est confirmée d'une part par l'examen du signal de RMN engendré par le méthylène $-CH_2-O-CO$ (système AB dont un des doublets présente une structure



fine due à des couplages avec les protons en α du carbonyle) et d'autre part par l'isomérisation de 2 en lactone conjuguée 8, F 160-161°, $[\alpha]_D + 260^\circ$ ($CHCl_3$), ν_{max}(nujol), 1705 cm^{-1}, par passage sur une colonne d'alumine.

Le spectre de RMN de 8 montre que le proton éthylénique en C_{15} (8 *a*) ou C_{18} (8 *b*) résonne sous forme d'un singulet fin. Ceci rend la structure 8 *a* (avec $J_{13,15}$ voisin de zéro) plus probable que 8 *b* où trois protons sont en position allylique, sans qu'il soit toutefois possible de conclure en toute rigueur. L'alcaloïde 1 qui ne diffère de 2 que par la substitution du cycle A serait alors l'homologue de la dihydroérythroïdine ([7]). L'étude d'effet de solvant sur ces composés et sur d'autres alcaloïdes isolés de la même plante permettront peut-être de résoudre cette question.

En RMN, le proton attribué à H_{ax}-C_4 résonne sous forme de triplet dans tous ces composés, ce qui fixe en C_3 (7) la position du substituant avec $J_{3,4ax} \sim J_{4ax,4eq} \sim 11,5$ Hz, la valeur $J_{3,4ax}$ étant typique d'une configuration pseudo-axiale de l'hydrogène en C_3 ([3]). Ces données sont confirmées par les expériences de double résonance effectuées sur 1, 2 et 8 ([8]).

Le traitement de l'alcaloïde 1 par HBr en solution aqueuse diluée permet d'obtenir un dérivé déméthylé identique (F mélangé, $[\alpha]_D$, spectres infrarouges et de masse comparés) au composé 2 et démontre ainsi l'identité de la configuration du carbone 5 des deux alcaloïdes.

Leete et coll. [9] ont montré que la biogenèse des érythroïdines fait intervenir une fission du noyau aromatique des alcaloïdes du groupe de l'érythrinane. Il est vraisemblable que l'élaboration des alcaloïdes 1 et 2 s'effectue suivant un schéma analogue, ce qui vérifie l'hypothèse de Woodward [10] pour ce type d'alcaloïdes.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) A. R. Battersby, R. B. Bradbury, R. B. Herbert, M. H. G. Munro et R. Ramage, *Chem. Comm.*, 1967, p. 450 et références citées.

(2) N. K. Hart, S. R. Johns, J. A. Lamberton et J. K. Saunders, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2891; A. R. Battersby, M. H. G. Munro, R. B. Bradbury et F. Santavy, *Chem. Comm.*, 1968, p. 695.

(3) S. R. Johns, C. Kowala, J. A. Lamberton, A. A. Sioumis et J. A. Wunderlich, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1102.

(4) J. S. Fitzgerald, S. R. Johns, J. A. Lamberton et A. A. Sioumis, *Austr. J. Chem.*, 22, 1969, p. 2187 et suiv.

(5) N. Langlois, B. C. Das et P. Potier, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 639; N. Langlois, B. C. Das, P. Potier et L. Lacombe, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (sous presse).

(6) A. Mondon et M. Ehrhardt, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2557.

(7) V. Boekelheide, J. Weinstock, M. F. Grundon, G. L. Sauvage et E. J. Agnello, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2550.

(8) Les expériences de découplage ont été réalisées par Mme S. Combrisson, sur un appareil HA. 100.

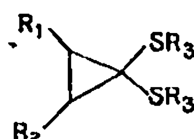
(9) E. Leete et A. Ahmad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4722.

(10) R. B. Woodward, *Angew. Chem.*, 68, 1956, p. 13.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles,*
du C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

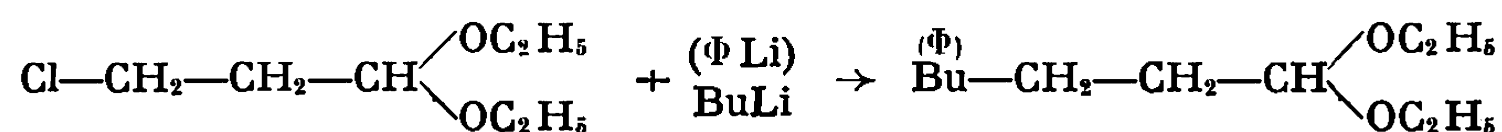
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'organolithiens sur les mercaptals β-halogénés : préparation de dithiocétals de cyclopropanones.* Note (*) de MM. **Claude Feugeas** et **Jean-Pierre Galy**, présentée par M. Henri Normant.

Les dithiocétals β-halogénés de formule générale $Cl—CH(R_1)—CH(R_2)—CH(SR_3)_2$ réagissent « anormalement » sur le butyl-lithium et conduisent, avec de bons rendements, aux dithiocétals de cyclopropanones correspondants.



Des essais effectués pour diverses valeurs des groupements alcoyles R_1, R_2 et R_3 ont montré que cette réaction était générale et pouvait constituer une méthode de préparation des mercaptals de cyclopropanones, composés d'un accès relativement peu commode.

L'action de divers dérivés organométalliques sur les acétals β-halogénés a été étudiée par Gurnos-Jones et H. D. Law [1] et conduit à la substitution de l'halogène par le groupement alcoyle avec des rendement variables.



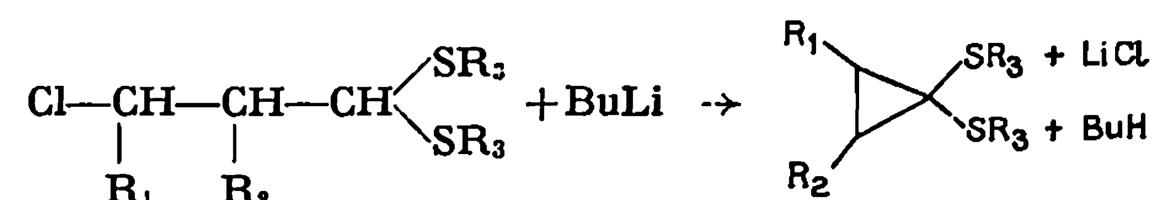
Par contre, en ce qui concerne les dithiocétals β-halogénés, peu de résultats ont jusqu'à présent été signalés. Certaines études pouvaient cependant laisser prévoir une évolution différente.

En effet, S. Oae [2] et Rothstein [3] signalèrent puis confirmèrent la réactivité particulière de l'hydrogène adjacent aux groupements alcoylthio d'un mercaptal. De plus, J. F. Arens et A. Fröling [4] d'abord, W. F. Truce et F. E. Roberts [5] ensuite, réussirent à métaler un mercaptal saturé et à faire réagir l'anion intermédiaire formé : $R'—\bar{C}—(SR)_2$.

D. Seebach, N. R. Iones, E. J. Corey ont montré que certains ω-chloro alcoyl-2 dithianes 1,3 réagissaient avec le butyl lithium en donnant des cycloalcoyl-2 dithianes 1,3 [12]. Deux dérivés substitués du type alcoxy-dithiocétals ont été préparés par U. Schollpkoff [6] : le dithiométhyl-1.1 diéthoxy-2.2 cyclopropane et le dithiométhyl 1,1 propoxy-2 méthyl-3 cyclopropane en faisant agir un carbène $C(SCH_3)_2$ sur les dérivés éthyléniques correspondants.

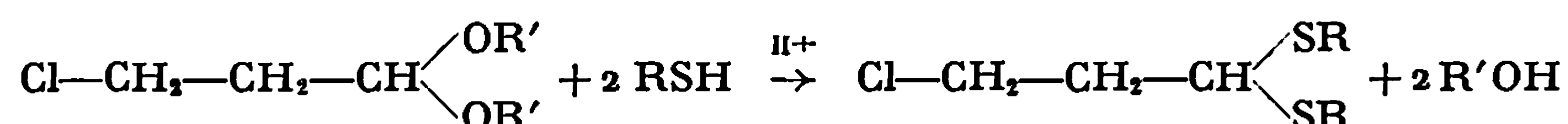
L'action d'organolithiens, du butyllithium notamment, sur les mercaptals β-halogénés nous a permis de préparer toute une série de dithiocétals de cyclopropanones à groupement alcoylthio variable, substitué ou non par des radicaux alcoyle.

Ces essais portant sur diverses valeurs des groupements R_1, R_2 (H; CH_3, C_2H_5) et R_3 (CH_3, C_2H_5; $CH-(CH_3)_2$; C_4H_9) montrèrent que la réaction

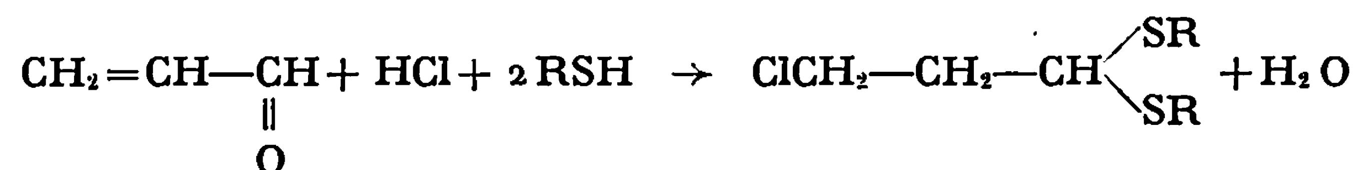


évoluait toujours dans le même sens, et pouvait constituer un nouveau mode d'obtention de ces composés.

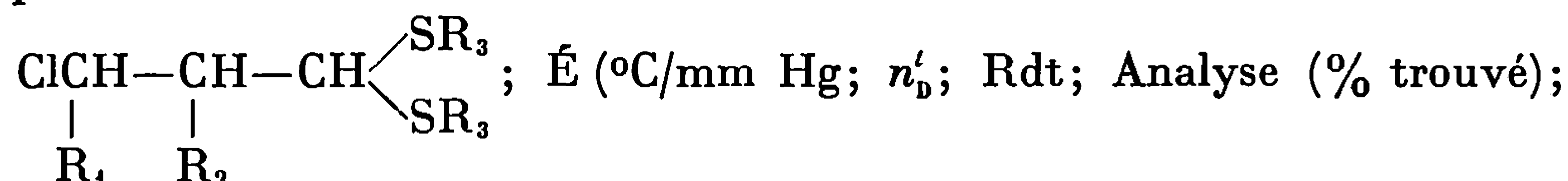
A. Dithiocétals β-halogénés. — Les dithiocétals β-halogénés ont été préparés soit, selon une méthode dérivée de la technique de Rothstein par réaction d'échange en milieu acide fort entre un acétal β-halogéné (7) et le mercaptan correspondant :



soit par action directe d'un mercaptan sur l'aldéhyde éthylénique correspondant [(8), (9), (10)] en présence d'un courant d'acide chlorhydrique :



Ils ont été caractérisés tant par leurs constantes physiques et par les microanalyses que par leurs spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire.



Infrarouge (cm^{-1}); RMN, δ (10^{-6}).

(I) $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = CH_3$: 78/0,5; n_D^{24} 1,5361; 89 %; C 34,92, H 6,56, S 37,39, Cl 20,64; 1325,955, 720; 3,7 (3 H, m), 2,1 (8 H, m et s).

(II) $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = C_2H_5$: 66-69/0,1 ; n_D^{22} 1 ; 5170 ; 90 % ; C 42,48 ; H 7,77, S 32,16, Cl, 17,71 ; 1360, 1250, 970, 740 ; 3,7 (3 H, m), 2,7 à 2,1 (6 H, m), 1,3 (6 H, tr).

(III) $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = CH-(CH_3)_2$: 77-78/0,03; n_D^{24} 1,5011; 53 %; C 48,03, H 8,36, S 28,14, Cl 15,32; 1365-1350, 1240, 930, 760; 4 (1 H, tr), 3,7 (2 H, tr), 3,1 (2 H, m), 2,2 (2 H, qu), 1,3 (12 H, d).

(IV) $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = C_4H_9$: 110-112/0,05; n_D^{22} 1,5018; 65 %; C 51,96, H 9,29, S 24,96, Cl 14,04; 1360, 1260, 930, 7,40; 3,75 (3 H, m), 2,6 à 2,2 (6 H, m), 1,5 (8 H, m) 1 (6 H, m).

(V) $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = C_2H_5$: 72-73/0,05; n_D^{22} 1,5098; 76 %; C 44,94, H 8,07, S 29,90, Cl 16,62; 1360, 1250, 970, 745; 3,9 à 4,3 (2 H, m), 2,6 (4 H, m), 2 (2 H, m), 1,6 et 1,3 (9 H, tr et d).

(VI) $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = C_2H_5$: 77-80/0,07; n_D^{29} 1,5130; 58 %; C 45,36, H 8,13, S 29,93, Cl 16,57; 1365, 1255, 970, 735; 3,95 (1 H, d), 3,65 (2 H, m), 2,6 à 2,1 (5 H, m), 1,25 à 1,15 (9 H, tr et d).

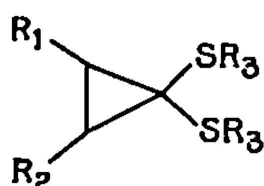
(VIII) $R_1 = H$, $R_2 = C_2H_5$, $R_3 = CH_3$: 77/0,05; n_D^{25} 1,5237; 77 %; C 42,14, H 7,48, S 32,18, Cl 17,60; 1310, 960, 720; 3,8 (3 H, m), 2,15 (6 H, s), 2 à 1,3 (3 H, m), 1 (3 H, m).

(VIII) $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = CH_3$: 71/0,02; n_D^{21} 1,5271; 51 %; C 42,59, H 7,75, S 32,08, Cl 17,81; 1310, 950, 715; 4,6 (1 H, m), 3,8 (1 H, 2 d), 2,1 (6 H, m), 1,8 à 1,1 (7 H, m).

(IX) $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$, $R_3 = CH_5$: 85/0,2; n_D^{23} 1,5220; 72 %; C 44,78, H 8,28, S 29,82, Cl 16,80; 1310, 955, 715; 4,4 (1 H, m), 3,8 (1 H, m), 2,1 (6 H, m), 1,9 à 1,3 (6 H, m), 1 (3 H, m).

(X) $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = CH_3$: 77-78/0,04; n_D^{24} 1,5215; 64 %; C 45,08, H 8,28, S 29,82, Cl 16,45; 1305, 950, 715; 4,4 (1 H, m), 3,8 (1 H, 2 d), 2,1 (6 H, m), 1,7 (3 H, m), 1,1 (6 H, m).

B. Dithiocétals de cyclopropanones. — Après addition des mercaptals β-halogénés sur le butyl lithium ([11]) préparé dans l'éther anhydre, on laisse quelques heures à reflux, le temps que se forme un abondant précipité blanc. Après hydrolyse et distillation, on obtient, avec de bons rendements, les dithiocétals de cyclopropanones correspondants. Ces derniers ont été caractérisés par leurs constantes physiques, par les microanalyses et les spectres infrarouges. Les spectres de masse et de résonance magnétique nucléaire confirment la structure établie.



É (°C/mm Hg); n_D^t; Rdt; Analyse (% trouvé); infrarouge (cm^{-1}); RMN δ (10^{-6}).

(I) $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = CH_3$: 40/8; n_D^{21} 1,5158; 73 %; C 45,08, H 7,71, S 46,98; 3080, 1300, 1020, 970; 1,1 (4 H, s), 2,2 (6 H, s).

(II) $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = C_2H_5$: 28/0,1; n_D^{23} 1,5045; 71 %; C 51,78, H 8,71, S 39,32; 3080, 1360, 1260, 1025, 970; 1,1 (4 H, s), 1,25 (6 H, tr), 2,7 (4 H, qu).

(III) $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = CH(CH_3)_2$: 38/0,2; n_D^{23} 1,4924; 60 %; C 56,98, H 9,36, S 33,58; 3080, 1370-1350, 1310-1240, 1025, 930; 1,1 (4 H, s), 1,3 (12 H, d), 3,2 (2 H, m).

(IV) $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = C_4H_9$: 78/0,05; n_D^{24} 1,4983; 72 %; C 60,49, H 10,35, S, 29,12, 3080, 1350, 1260, 1020, 920; 1 (4 H, s), 1,1 (6 H, tr), 1,6 (8 H, m), 2,7 (4 H, m).

(V) $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = C_2H_5$: 34/0,1; n_D^{21} 1,5058; 63 et 68 %; C 55,26, H 8,92, S 35,99; 3080, 1370, 1260, 975; 0,6 (1 H, m), 1,2 (11 H, m), 2,7 (4 H, m).

(VI) $R_1 = H$, $R_2 = C_2H_5$, $R_3 = CH_3$: 58/1; n_D^{22} 1,5093; 71 %; C 51,54, H 8,49, S 39,48; 3080, 1300, 1015, 975; 0,6 à 1 (3 H, m), 1,1 (3 H, m), 1,5 (2 H, m), 2,1 (6 H, s).

(VII) $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = CH_3$: 55/1; n_D^{22} 1,5131; 70 %; C 52,05, H 8,50, S 39,38; 1300, 1020, 960; 0,7 à 1,1 (2 H, m), 1,3 (6 H, d), 2,1 (6 H, s).

(VIII) $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$, $R_3 = CH_3$: 67/1; n_D^{22} 1,5071; 57 et 59 %; C 54,68, H 9,26, S 36,18; 1300, 1020, 960; 0,7 à 1,8 (10 H, m), 2,1 (6 H, s).

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) GURNOS JONES et H. D. LAW, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3631.

(2) S. OAE, W. TAGAKI et OHNO, *Tetrahedron*, 20 (1), 1964, p. 417-447; *Chem. Ind.*, 1962, p. 304.

(3) ROTHSTEIN, *J. Chem. Soc.*, 1968, nº 6, p. 746 et 753.

(4) J. F. ARENS et M. FRÖLLING, *Rec. Trav. Chim.*, 78, 1959, p. 663; 81, 1962, p. 1009.

(5) W. F. TRUCE et F. E. ROBERTS, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 961.

(6) U. SCHOLLPKOFF et coll., *Angew. Chem.*, 75 (15), 1963, p. 725; *Ann. Chem.*, 694, 1966, p. 44-55.

(7) H. HIBBERT et M. S. WHELEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 3115.

(8) V. GRIGNARD et P. ABELMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 7, p. 642.

(9) H. J. HAGEMEYER, Brevet U. S. nº 2.639.295; *Chem. Abstr.*, 48, 3386 *d*.

(10) M. B. GREEN et W. J. HICKINBOTTOM, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3262-3270.

(11) H. GILMAN et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1499.

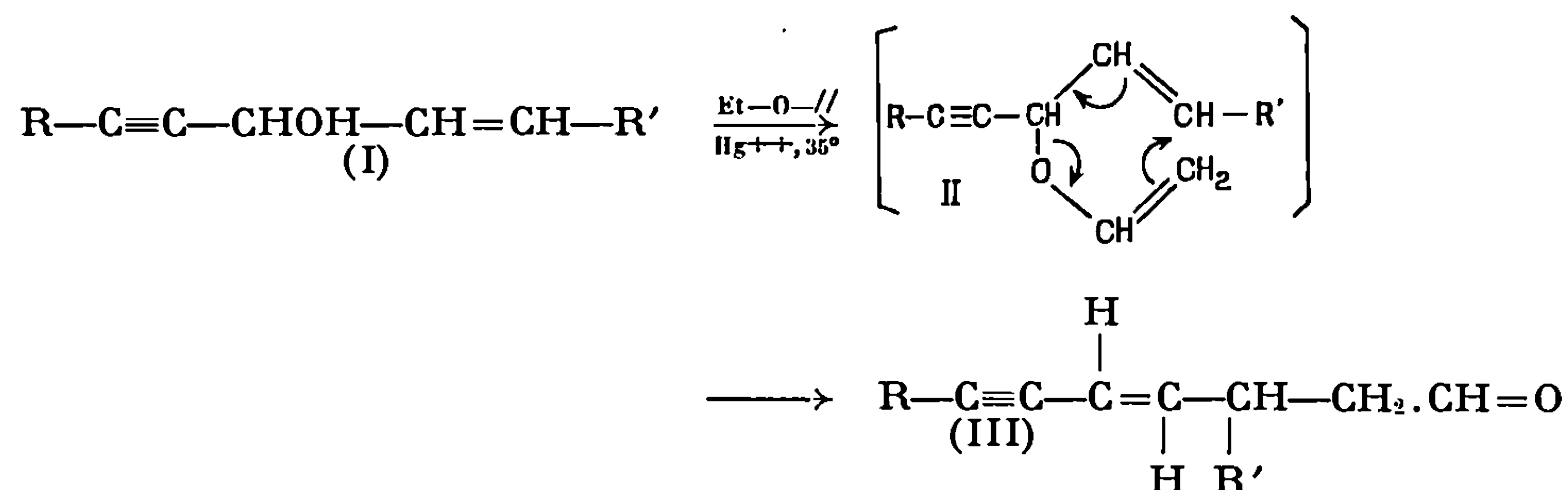
(12) D. SEEBACH, N. R. IONES et E. J. COREY, *J. Org. Chem.* 1968, 33, p. 300.

(Laboratoire de Synthèse organique B,
Faculté des Sciences de Marseille Saint-Jérôme
traverse de la Barasse,
13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

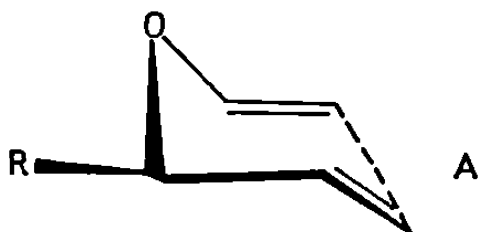
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transéthérification par l'éthoxy-éthène d'énynols. Stéréochimie* cis *et* trans *de la double liaison en* γ *des énynals obtenus.* Note (*) de MM. **Serge Bancel** et **Pierre Cresson**, présentée par M. Henri Normant.

La transposition de Cope-Claisen d'éthers vinyliques d'énynols conduit aux enynals *cis* et *trans*. Les résultats sont en accord avec quelques données récentes de l'analyse conformationnelle.

L'un de nous [1] avait décrit l'obtention d'énynals (III) par transéthérification d'enynols (I), avec l'éthoxyéthène, catalysée par l'acétate mercurique, suivant le schéma 1.



La sigmatropie de l'éther (II), non isolé, intéresse uniquement la double liaison et nécessite une énergie d'activation très faible. On sait que la transposition de Claisen conduit généralement à une stéréochimie *trans* [2] pour la double liaison en γ. Deux publications récentes de Faulkner [3] appuient cette constatation et montrent que l'on peut appliquer certains résultats de l'analyse conformationnelle à l'état de transition, pseudocyclique, en forme de « chaise », A.



La position équatoriale du substituant R apparaît privilégiée et, pour un groupe éthyle, la différence d'énergie avec la conformation « R axial » est d'environ 1,75 kcal/M.

Un substituant R équatorial conduira à un aldéhyde γ éthylénique *trans*. C'est une des raisons de la stéréospécificité du réarrangement.

Cependant, on peut observer, selon Faulkner [3b], jusqu'à 14 % d'isomère *cis*, en chauffant en tube scellé l'éther A (R = éthyle) à 205°, et 10 % à 110°.

Nous avons décrit précédemment le réarrangement très facile des éthers vinyliques de diénols (R = vinyle ou propényle) en diénals correspondants [4].

TABLEAU I.

Stéréochimie du réarrangement. Double liaison en γ.

R.	R'.	*Cis* %.	Trans %.
CH_3	H	37	63
CH_3	CH_3	38	62
C_6H_5	H	40	60
C_6H_5	CH_3	35	65
p-Cl.C_6H_4	H	40	60
$(CH_3)_3Si$	H	40	60

TABLEAU II.

Enynals III.

R.	R'.	*Cis* ou *trans*.	É (°C/mm Hg).	n_D.	δ (CH) (cm⁻¹).	J (H. H) (c/s).	λ (mμ) (EtOH)	ε.
CH_3	II	*c*	95/14	n_D^{24} 1,4900	740	10,5	225	15 400
CH_3	H	*t*	95/14	n_D^{24} 1,4932	955	16	227	15 300
CH_3	CH_3	*t*	47/0,1	n_D^{26} 1,4034	965	16	226	16 000
							258	11 900
C_6H_5	H	*c* (***)	111/0,05	n_D^{25} 1,5812	780	10,5	273	16 900
							289	13 500
							258	18 400
C_6H_5	H	*t*	111/0,05	n_D^{25} 1,5936	955	15,5	272	27 300
							289	22 000
							258	17 600
C_6H_5	CH_3	*c* (**)	126/0,1	n_D^{25} 1,5760	750	10,5	273	25 700
							287	20 800
							258	18 200
C_6H_5	CH_3	*t* (**)	126/0,1	n_D^{25} 1,5535	960	16	272	25 700
							288	19 800
							226	9 300
$(CH_3)_3Si$	H	*c* (*)	50/0,05	n_D^{24} 1,4600	740	11	237	12 000
							245	9 700
							227	10 400
$(CH_3)_3Si$	H	*t*	50/0,05	n_D^{24} 1,4765	960	16	237	13 500
							246	10 200
							227	8 000
$(CH_3)_3Si$	CH_3	*t*	63/0,01	n_D^{22} 1,4845	960	16	237	10 000
							246	7 900

(*) Pour les enynals *cis*, avec R' = H on remarque un déplacement chimique différent pour les deux CH_2; le proton aldéhydique redonne alors le triplet attendu.

(**) Il faut noter également, pour R' = CH_3 une différence de déplacement chimique très forte pour le proton tertiaire, due sans doute à l'anisotropie de la triple liaison : le massif centré à $2,88.10^{-6}$ pour l'isomère *trans* « descend » à $3,42.10^{-6}$ pour l'isomère *cis*.

(***) Le produit est souillé de l'alcool de départ.

La réaction sigmatropique a lieu au reflux de l'éthoxyéthène à 35°. Ce sont des conditions assez différentes de celles utilisées par Faulkner.

La différence d'énergie des deux conformations (R = vinyle) avec le substituant axial ou équatorial est un peu plus faible (1,35 kcal/M) ([5]) que celle où l'on considérait R = éthyle mais peut expliquer cependant l'obtention du seul isomère γ *trans* pour le diénal de réarrangement.

Lorsque R = éthynyle, la différence d'énergie des deux conformations est très faible [5] (0,18 kcal/M) et, même dans les conditions adoptées, non isomérisantes [4], nous obtenons une proportion d'isomère *cis* importante, 40 % en moyenne. Dans certains cas ($R' = CH_3$) l'énynal *cis* est difficile à séparer de l'alcool qui n'a pas réagi; l'isomère *trans* adopte une conformation certainement très différente, qui se traduit en particulier par une rétention en c. p. v. beaucoup plus forte.

Lorsque R = H, la transéthérification de l'énynol (I) ne se fait pas. Il y a probablement formation d'acétylures mercuriques et destruction du catalyseur.

Différents essais avec d'autres agents de vinylation et d'autres catalyseurs ayant échoué, nous avons bloqué l'hydrogène acétylénique par le groupe triméthylsilyle. La réaction a lieu normalement et conduit aux énynals attendus.

Nous donnons dans les tableaux I et II les résultats concernant la stéréochimie des énynals obtenus et leurs principales constantes physiques.

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) P. Cresson et M. Atlani, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1433.

(2) *Voir* références citées dans [(3), *a*]

(3) (*a*) C. L. Perrin et D. J. Faulkner, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2783; (*b*) D. J. Faulkner, et M. R. Petersen, *Ibid.*, 1969, p. 3243.

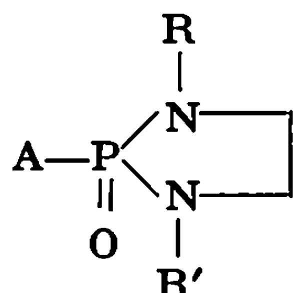
(4) P. Cresson et S. Bancel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 409.

(5) J. A. Hirsch, *Topics in Stereochemistry*, 1, 1967, p. 199.

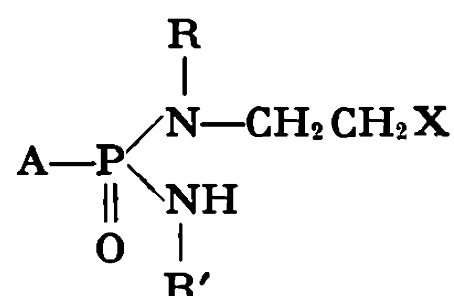
(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phosphoramides β-bromés. Synthèse d'oxo-2 alkyl-1.3 diazaphospholanes-1.3.2.* Note (*) de MM. **Philippe Savignac** et **Jacques Chenault**, présentée par M. Henri Normant.

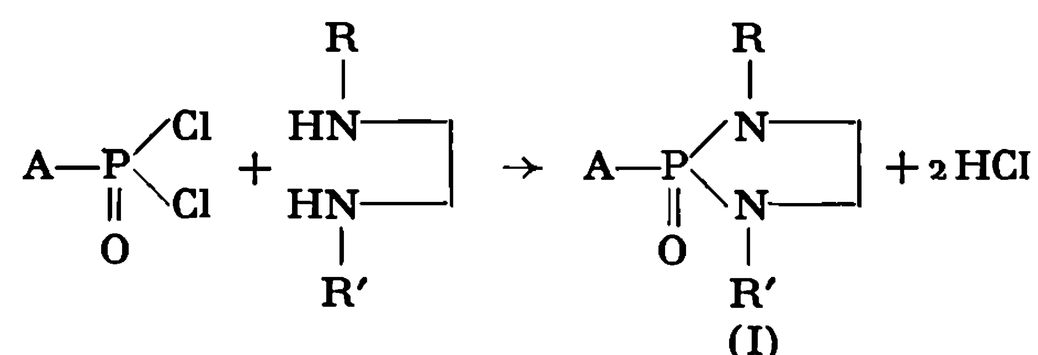
Les diazaphospholanes substitués à l'azote



sont obtenus par action de l'hydrure de sodium sur des phosphorodiamides



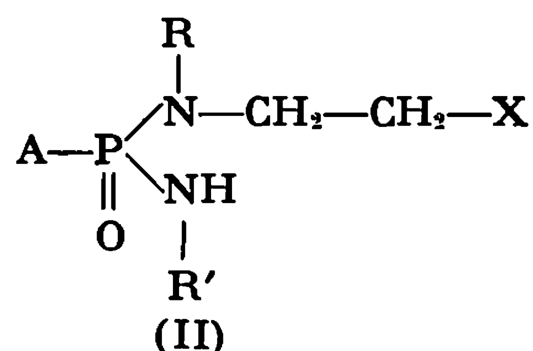
Les phosphorodiamides cycliques (I) sont préparés suivant la méthode de synthèse décrite par plusieurs auteurs ([1]), par réaction d'une diamine symétrique substituée à l'azote sur un alkyl ou aryldichlorophosphate



Cette réaction a été limitée à la synthèse de dérivés symétriques faisant intervenir la N, N'-diméthyléthylènediamine, seule diamine d'accès facile.

Les réactions observées avec les phosphoramides β-halogénés ([2]) ont montré que de tels composés possèdent une double réactivité: au niveau du proton lié à l'azote et au niveau du carbone porteur de l'halogène. Les phosphoramides substitués à l'azote ne possèdent plus que la seconde.

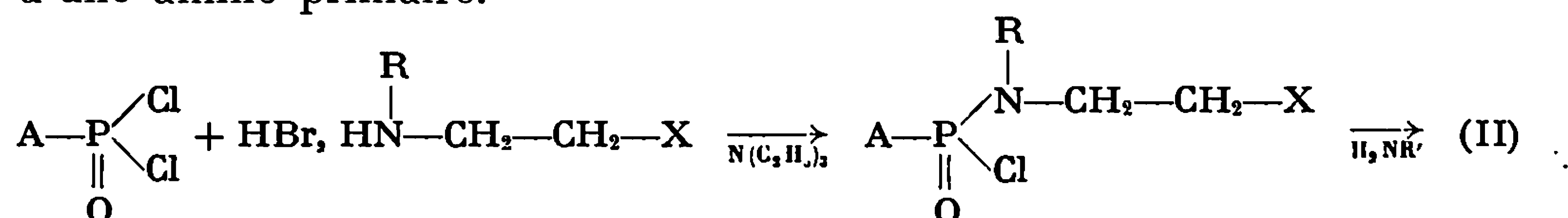
Notre étude concerne de tels systèmes, combinant les réactivités des phosphoramides primaires à celles des secondaires. Ainsi avons-nous été conduits à préparer les composés (II).



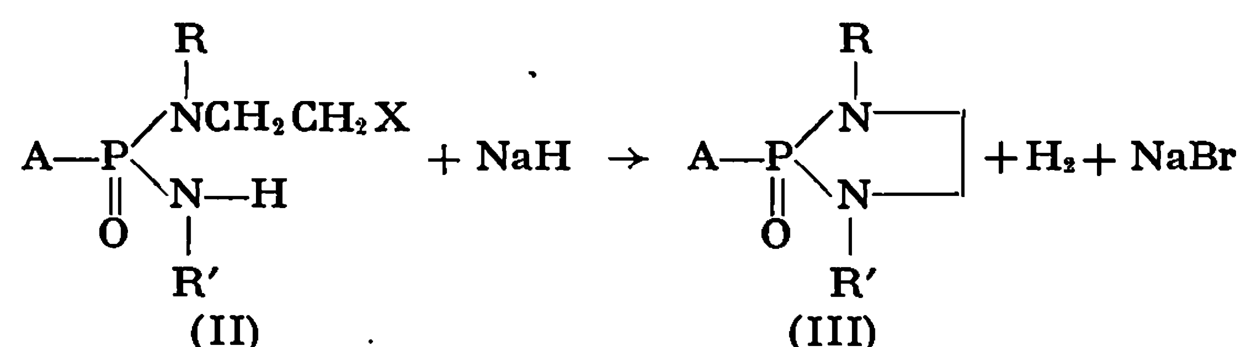


A = R—O; Ar—O; Ar. R = R', R ≠ R'.

Les composés de structure (II) ont été préparés en une seule étape par action de l'amine β-halogénée sur un dichlorophosphate suivie de l'action d'une amine primaire.



On isole (II) avec un très bon rendement (environ 90 %). La formation du cycle diazaphospholane (III) est ensuite effectuée au moyen d'hydrure de sodium en milieu benzénique ou dans le THF.

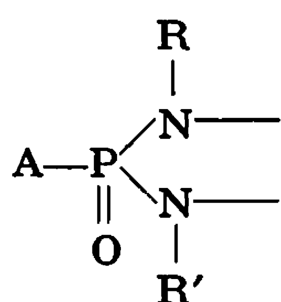


Cette réaction est rendue possible par la mobilité du proton lié à l'azote; mobilité due notamment au caractère attracteur du phosphoryle.

Nous avons fait varier la nature des amines primaires ainsi que les groupements A. La cyclisation se développe d'autant mieux que l'encombrement stérique de l'amine est plus faible. L'emploi de groupements A fortement donneurs n'est pas conseillé car il diminue le caractère attracteur du phosphoryle.

Nous suivons la réaction en infrarouge par disparition de la forte bande d'absorption à 3 300-3 200 cm^{-1} caractéristique de —NH—P=O. Ainsi avons-nous été conduits à préparer des composés dans lesquels on peut assez largement faire varier A, R et R', ceux-ci pouvant être identiques ou différents.

Le tableau suivant illustre quelques exemples de synthèses de composés cycliques.



A.	R.	R'.	É (°C/mm Hg).	Rdt (%).
C_2H_5O	CH_3	CH_3	85-86/3.10^{-2}	65
	CH_3	C_2H_5	78-80/3.10^{-2}	60
	–	n-C_3H_7	85/5.10^{-2}	63
	–	iso-C_3H_7	85-87/5.10^{-2}	65
	–	iso-C_4H_9	78-80/3.10^{-2}	48
C_6H_5O	CH_3	CH_3	139-141/3.10^{-3}; F 56-58°C	70
p-$CH_3C_6H_4O$	–	–	F 54-56°C	65
C_6H_5	CH_3	iso-C_3H_7	135-140/3.10^{-2}	55
C_6H_5	CH_3	iso-C_4H_9	140-142/3.10^{-2}	55

Ces phosphoramides cycliques ont été caractérisés par spectrographie infrarouge et par leurs analyses centésimales.

En RMN du proton le signal du groupement $N-CH_3$ est un doublet $\delta = 2{,}15.10^{-6}$, J_{P-H} 10 c/s (valeur moyenne).

Nous aborderons dans de prochaines publications les nouvelles synthèses réalisées.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) C. H. YODER et J. J. ZUCKERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2170; H. ULRICH, B. TUCKER et A. A. R. SAYIGH, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1360.

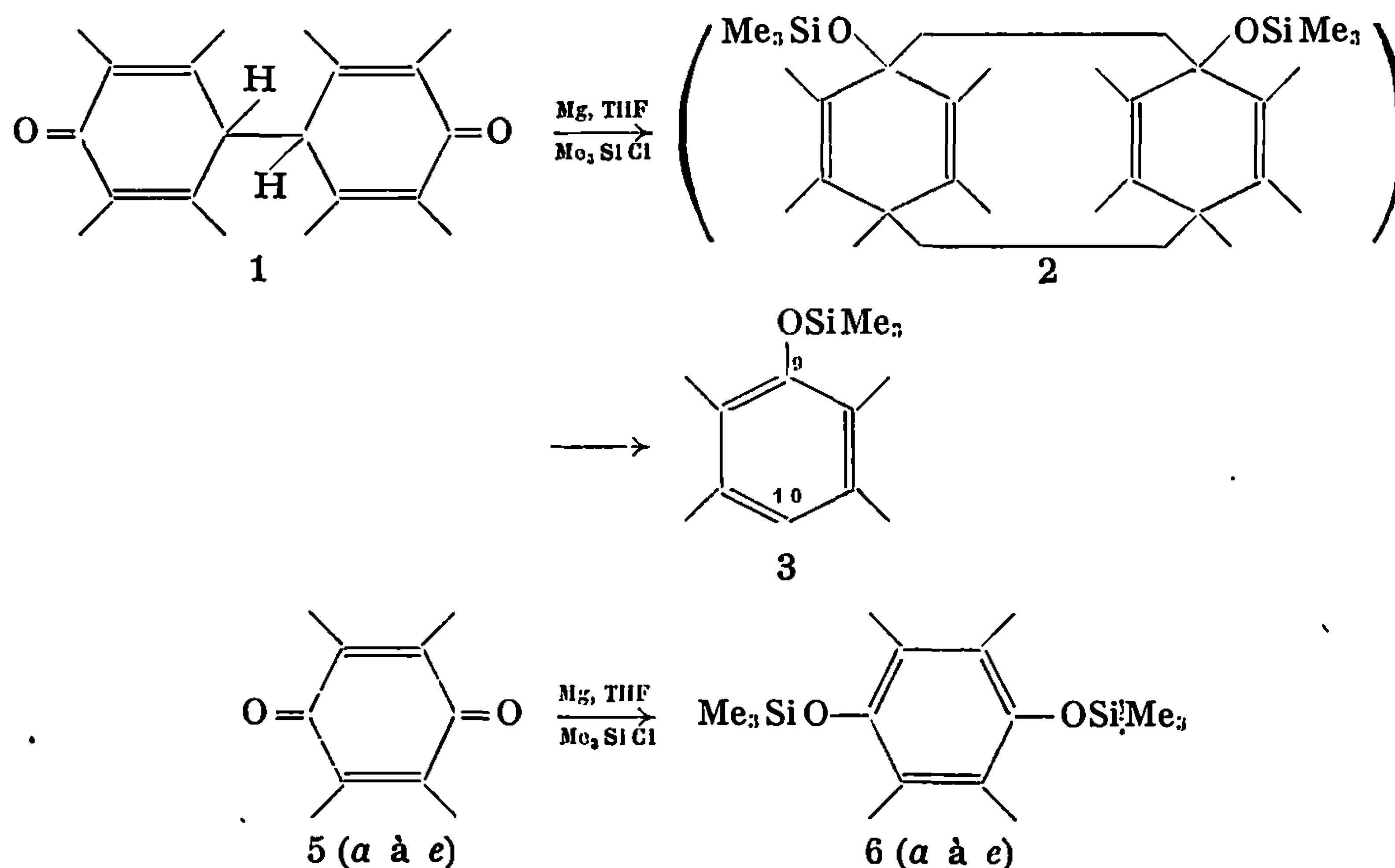
(2) P. SAVIGNAC et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1967, p. 861.

(*Centre Marcel Delépine,*
Chimie organique du Phosphore,
C. N. R. S.-D. R. M. E.,
45-*Orléans-La Source, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Silylation réductrice de diverses quinones et de composés apparentés en présence de magnésium.* Note (*) de MM. **Henri Bouas-Laurent**, **René Lapouyade**, Mme **Christiane Brigand** et M. **Jean-Pierre Desvergne**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs transforment diverses paraquinones ainsi que la phénanthraquinone en dérivés aromatiques bis-triméthylsiloxylés, en présence de Mg-Me_3SiCl-THF. Dans ces conditions, l'anthrone comme le dianthronyle conduisent au triméthylsiloxy-9 anthracène et la méthylèneanthrone au bis-(triméthylsiloxy-10 anthryl-9)-1.2 éthane. Ces dérivés siliciés, nouveaux pour la plupart, sont instables. Un mécanisme est proposé pour leur formation.

Les photodimères des dérivés anthracéniques monomésosubstitués ont la structure tête-à-queue ([1]). En vue d'obtenir un dimère de structure tête-à-tête 2 par voie thermique, nous avons tenté la pinacolisation du dianthronyle 1; en effet, la structure radiocristallographique ([2]) et le spectre RMN en solution ([3]) de 1 révèlent une conformation favorable à cette réaction. A cette fin, nous avons appliqué le mélange réactif « Mg-THF-Me_3SiCl » utilisé par R. Calas et coll. ([4]) pour obtenir le pinacol O-silicié de la benzophénone et de diverses autres cétones. En réalité, nous n'avons pas obtenu 2 mais le triméthylsiloxy-9 anthracène 3 avec un bon rendement ([5]). Le composé 3 est également isolé par le même traitement sur l'anthrone 4.



Dans les mêmes conditions, l'anthraquinone 5 *d* conduit facilement au bis-(triméthysiloxy)-9.10 anthracène 6 *d*. Ceci nous a incités à appliquer cette réaction à une série de quinones 5 (*a* à *e*) et à la méthylèneanthrone 7.

MODE OPÉRATOIRE. — Le composé de départ (0,01 mole) est dissous dans 170 cm³ de THF fraîchement purifié ([7]) dans un appareil sec, sous argon, en présence de poudre de magnésium (0,02 at-g); on ajoute ensuite le triméthylchlorosilane (0,08 mole), puis on porte le milieu à doux reflux avec agitation. Celui-ci, fortement coloré, devient limpide et de teinte claire au bout de 2 h environ. On évapore alors le THF, extrait le produit au pentane ou à l'hexane à partir duquel il cristallise, souvent à basse température.

RÉSULTATS. — Dans tous les cas, les composés 5 ont donné naissance aux dérivés 6. On a rassemblé dans le tableau les rendements ([6]) et les points de fusion de ces derniers ainsi que les résultats relatifs aux composés 1, 4 et 7.

Composés de départ.		Produits disiloxylés.		
			F (°C).	Rdt %.
5 *a*.	Benzoquinone	6 *a*.	49-50	58
b.	Diméthyl-2.3 naphtoquinone	*b*.	100-101	50
c.	Phénanthraquinone	*c*.	90-91	62
d.	Anthraquinone	*d*.	124-125	89
e.	Benzanthraquinone	*e*.	107-108	94
4.	Anthrone	3.	105-106	42
1.	Dianthronyle	3.	105-106	82
7.	Méthylèneanthrone	8.	167-168	30

La méthylèneanthrone 7 s'est transformée en bis-(triméthylsiloxy-10 anthryl-9)-1.2 éthane 8 ([8]).

Tous les dérivés siliciés, sauf 6 *a* ([9]) étaient inconnus; ils ont été *caractérisés* par :

a. *l'analyse centésimale* (sauf pour 6 *a* et 6 *b*; pour 6 *c*, seul le pourcentage de silicium a été déterminé);

b. *le spectre ultraviolet* pour 3 et 8;

c. *le spectre de masse* pour 8 (pic moléculaire $m/e = 594$ et pic de base $m/e = 297$);

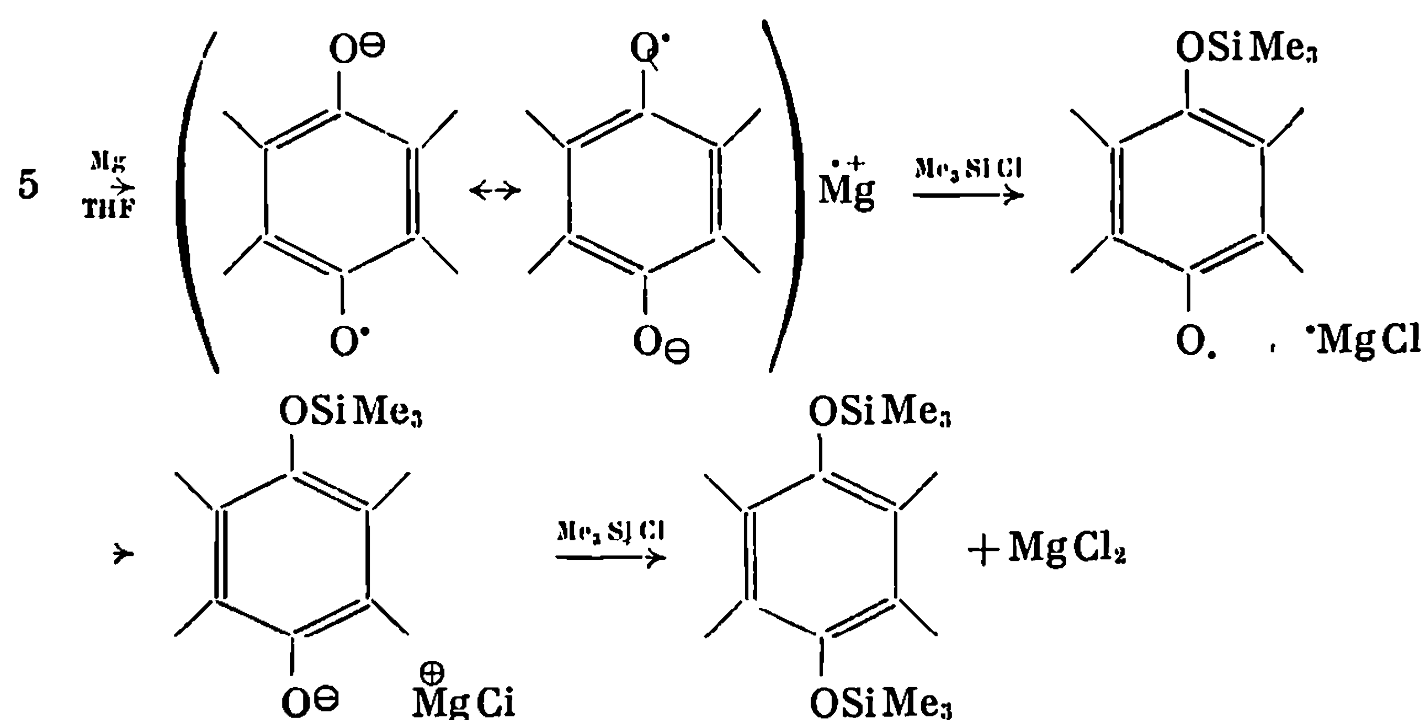
d. *le spectre d'absorption infrarouge :* ν(C—O—Si) : 1090-1160 cm^{-1}; $\delta(SiCH_3)$: 760, 840-850 et 1240-1260 cm^{-1}. Absence de ν(C=O);

e. *les spectres RMN :* les protons des CH_3 fixés à Si résonnent à δ compris entre 0,2 et $0{,}35.10^{-6}$; l'intégration des différents massifs est correcte;

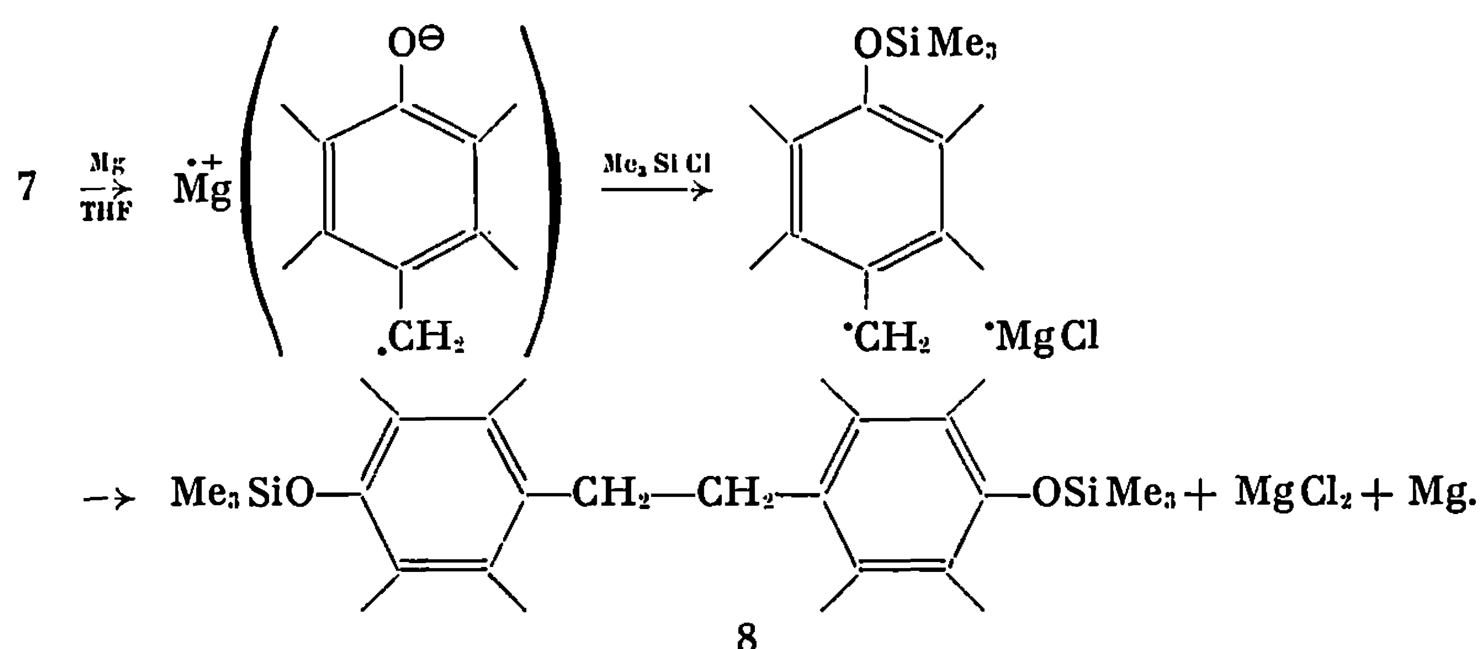
f. la pureté a été contrôlée par chromatographie en phase vapeur.

INTERPRÉTATION. — On a montré par voie électrochimique ([10]) et RPE ([11]) que la réduction des quinones en milieu aprotique était un processus à deux étapes passant par l'intermédiaire d'une semi-quinone. Si on admet que la réduction par le magnésium ([12]) subit la même voie,

on peut proposer le mécanisme schématisé ci-dessous, dans lequel ont lieu successivement une réduction à un électron et une substitution nucléophile ([13]).



Ce mécanisme à deux étapes semble confirmé par la réactivité de la méthylèneanthrone 7 : dans ce cas, le radical siloxylé est assez stable pour donner naissance au composé 8 très vraisemblablement par duplication ([14]). L'apparition de colorations intenses au cours des réactions peut être attribuée aux ions radicaux.



$\rightarrow$ Me_3SiO—(cycle)—CH_2—CH_2—(cycle)—$OSiMe_3$ + $MgCl_2$ + Mg.

8

Conclusion. — D'après les exemples présentés, la silylation réductrice des quinones para et ortho paraît générale et assez facile malgré les précautions opératoires signalées. Néanmoins, les produits sont instables (brunissement rapide à l'air) et difficiles à conserver ([15]).

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) R. Calas, R. Lalande et P. Mauret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 148.

(2) M. Ehrenberg, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 482.

(3) J. G. Faugère, Résultats non publiés.

(4) R. Calas et coll., *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 322 et 494.

(5) Le triméthylsiloxy-9 anthracène donne par irradiation ultraviolette un dimère *soluble*, avec un bon rendement.

(6) Les rendements peuvent sans doute être améliorés, notamment si l'on ajoute un peu de HMPT.

(7) Le THF est distillé sur KOH + CuCl puis sur naphtalène-sodium.

(8) On a recueilli aussi un composé blanc, F 252°C, qui serait un photoisomère.

(9) F. A. Henglein et J. Krämer, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 2585; M. G. Voronkov et coll., *Zhur. Obsch. Khim.*, 30, 1960, p. 1955 (*C.A.*, 55, 1961, 6424).

(10) S. Wawzonek et coll., *J. Elektrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 406; P. H. Given et coll., *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2674.

(11) B. Venkataraman et G. K. Fraenkel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2077.

(12) M. D. Rausch, Mc Ewen et coll., *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 417.

(13) On sait que, dans ces conditions, Me_3SiCl ne réagit pas avec le magnésium.

(14) Bien qu'on puisse envisager d'autres mécanismes.

(15) On peut les transformer en dérivés dialkoxylés (OCH_3, OC_3H_7) par chauffage en milieu K_2CO_3 + acétone ou en esters $\left(\text{O—}\underset{\text{O}}{\underset{\|}{\text{C}}}\text{—R}\right)$ par traitement avec $(RCO)_2O$ ou ClCOR + $ZnCl_2$.

(*Laboratoire de Chimie organique*
et Laboratoire des Composés organique,
du Silicium et de l'Étain,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)



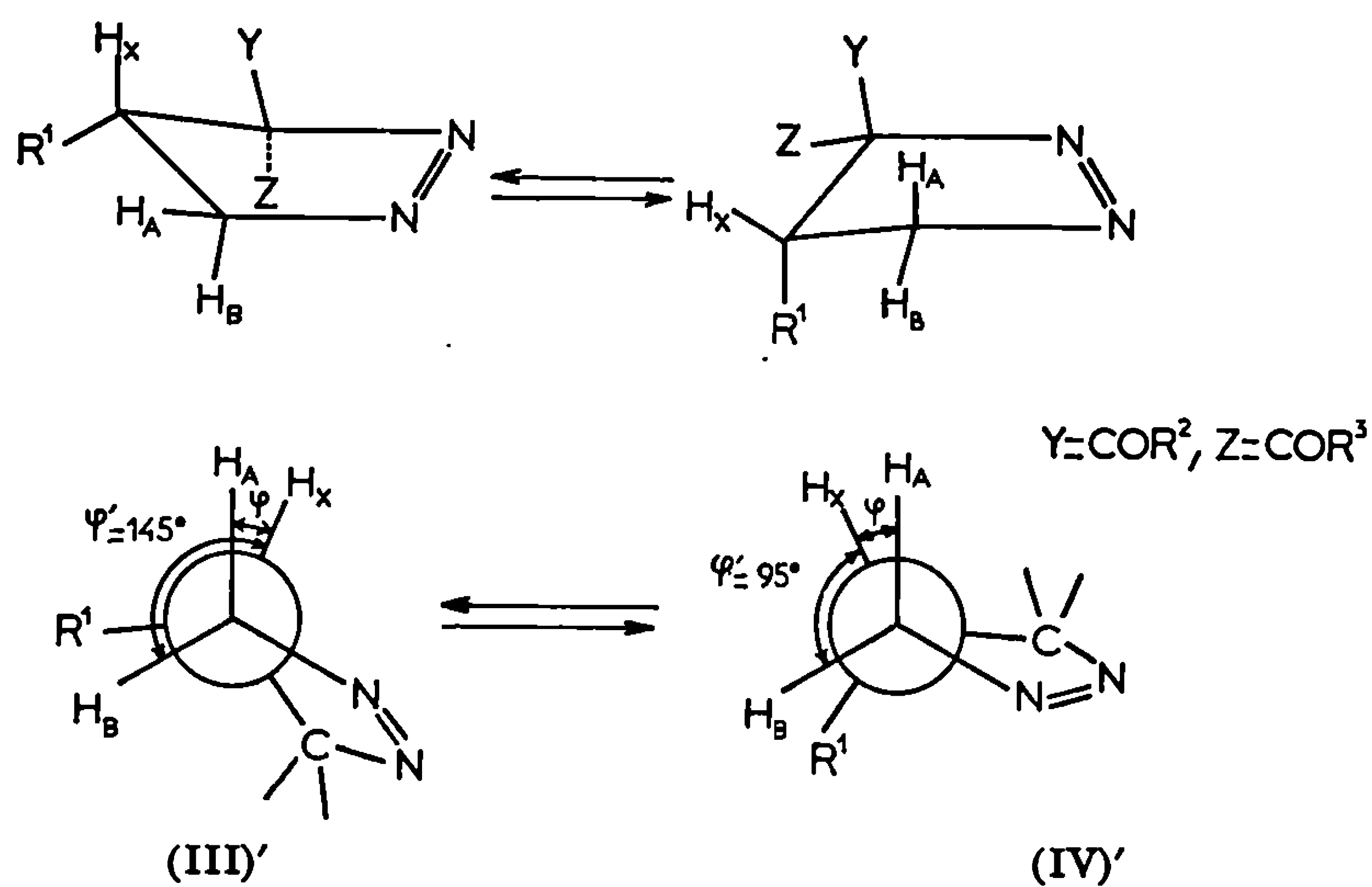
ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 23 mars 1970).

Note présentée le 2 mars 1970, de Mme *Renée Danion-Bougot* et M. *Robe Carrié*, Cycloaddition du diazométhane sur quelques dicétones éthylénique Structure des diacyl-3.3 pyrazolines-1 obtenues. Réarrangement e N-acétylpyrazolines-2 :

Page 1136, les schémas (III)′ et (IV)′ doivent être remplacés par les suivants :



FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE DIXIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 270

JANVIER-JUIN 1970

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages.

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Cinétique chimique

Thermochimie

Électrochimie

Photochimie

Spectrochimie

Chromatographie

Métallographie

Physique macromoléculaire

Chimie théorique

Chimie générale

Chimie minérale

Chimie organique

Chimie biologique

Chimie appliquée

II. — AUTEURS

D

E

Q

S

W

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55
184369-72
Imprimé en France